



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48466 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00542 (22) Date de dépôt international: 11 mars 1999 (11.03.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/03453 20 mars 1998 (20.03.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANG, Gérard [FR/FR]; 51 B, rue R. Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES CONTAINING A 3-AMINOPYRIDINE AZO DERIVATIVE AND DYEING METHOD USING SAID COMPOSITION (54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UN DERIVE AZO DE 3-AMINO PYRIDINE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CE PROCEDE (57) Abstract The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a suitable dyeing medium, at least an oxidation base, at least a 3-aminopyridine derivative as direct colouring agent, and at least a substituted meta-aminophenol as coupling agent, as well as a dyeing method using said composition. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation, au moins un dérivé de l'amino-3 pyridine à titre de colorant direct, et au moins un méta-aminophénol substitué à titre de coupleur, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UN DERIVE AZO DE 3-AMINO PYRIDINE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CE PROCEDE

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une
base d'oxydation, au moins un dérivé de l' amino-3 pyridine à titre de colorant
direct, et au moins un méta-aminophénol substitué à titre de coupleur, ainsi que
le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement
15 bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et
30 leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de

colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

5 Ces colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampoings.

10 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

15 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

20

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 285 851, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant l'association d'une base d'oxydation benzénique, d'un colorant direct de la famille des 3-amino pyridines et d'un méta-aminophénol non substitué à titre de
25 coupleur. Cependant les colorations obtenues en mettant en œuvre de telles compositions ne sont pas entièrement satisfaisantes, notamment du point de vue de leur chromaticité et de leur ténacité.

30 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes et chromatiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que

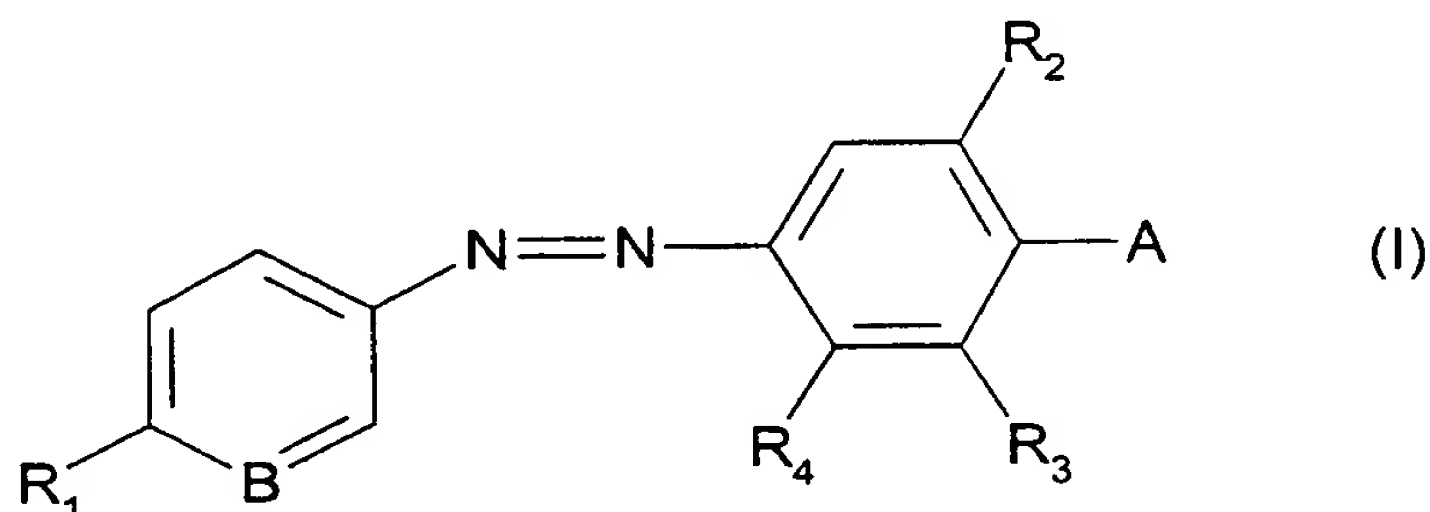
peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation, au moins un dérivé de 3-amino pyridine convenablement sélectionné à titre de colorant direct, et au moins un dérivé de méta-aminophénol convenablement sélectionné.

5

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

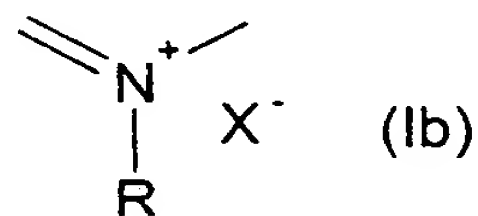
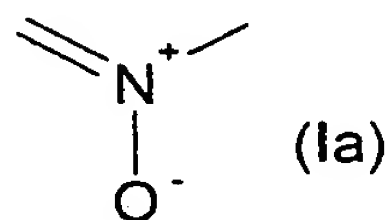
- au moins une base d'oxydation,
 - à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi
- les composés de formule (I) suivante :



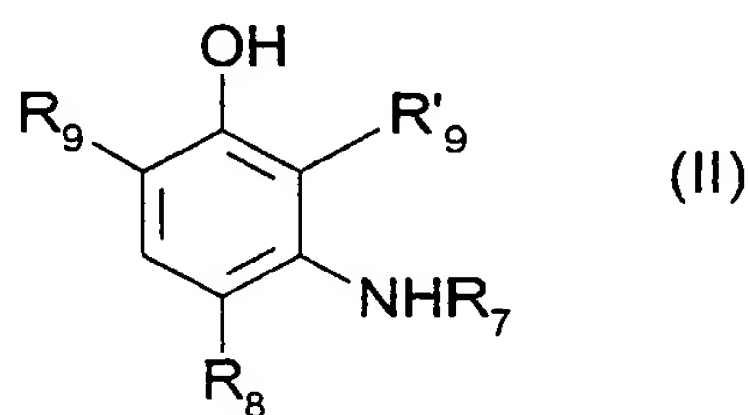
dans laquelle :

20

- B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



- R représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- R₁ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, nitro, amino ou acyl(C₁-C₄)amino ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène ou bien R₄ et R₃ forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste -NR₅R₆ dans lequel R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un cycle phényle ou un radical -CH₂-SO₃Na ;
- X⁻ représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate, et
- au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 25 dans laquelle :
- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou monoaminoalkyle en C₁-C₄ ;

- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R_9 et R'_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_7 , R_8 , R_9 et R'_9 est différent d'un atome d'hydrogène.

10

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux. Ces propriétés sont particulièrement remarquables en ce qui concerne la chromaticité.

15

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

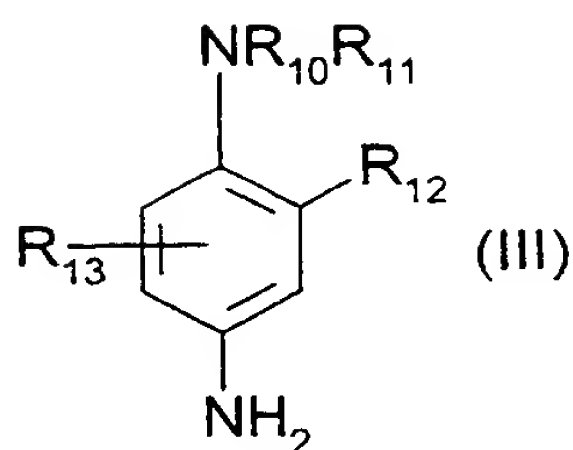
20

La nature de la ou des bases d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

25

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- R₁₀ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₁₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- 10 - R₁₂ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₁₃ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

15

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

20

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, 25 la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)

paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl
aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl
paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl
paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la
5 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl
paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine,
la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)
paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la
2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy
10 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs
sels d'addition avec un acide.

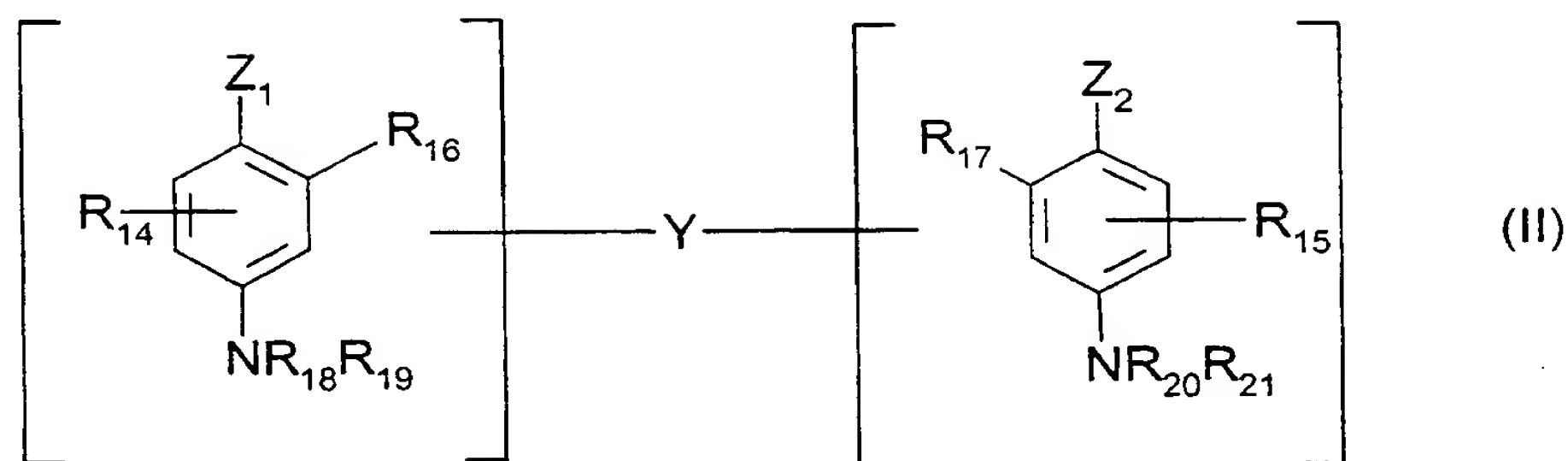
Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout
particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la
15 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl
paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la
2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy
20 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au
moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements
amino et/ou hydroxyle.

25

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les
compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les
composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un
acide :

30

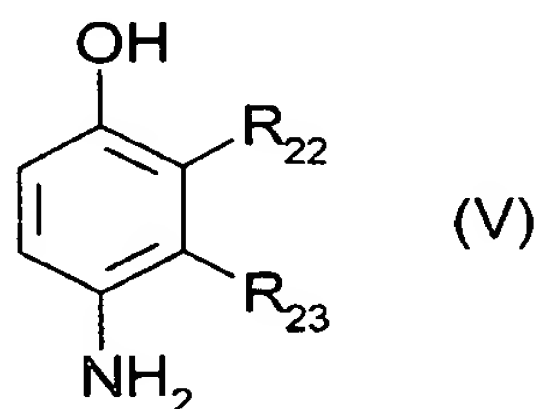


dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
 - R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, trialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, monohydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, imidazolinium et ammonium.

- Parmi les bases doubles de formules (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi ces bases doubles de formule (IV), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.
- 15 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 20 dans laquelle :
- R₂₂ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
 - R₂₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- 25

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{22} et R_{23} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus
5 particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le
4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino
2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino
2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino
2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels
10 d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les
compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement
citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl
15 phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les
compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement
citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés
20 pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés
décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la
2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la
25 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy
pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les
composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou
30 japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet
WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy

2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino

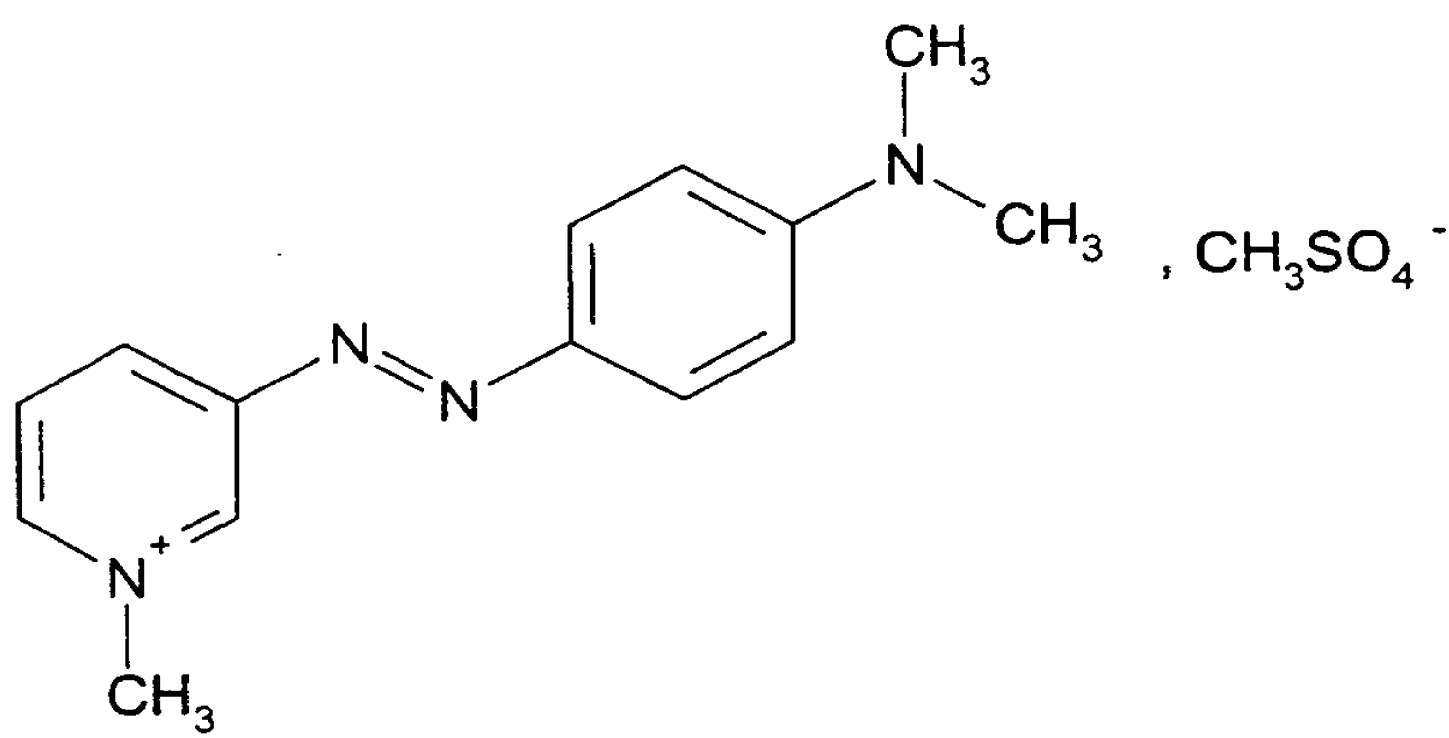
1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

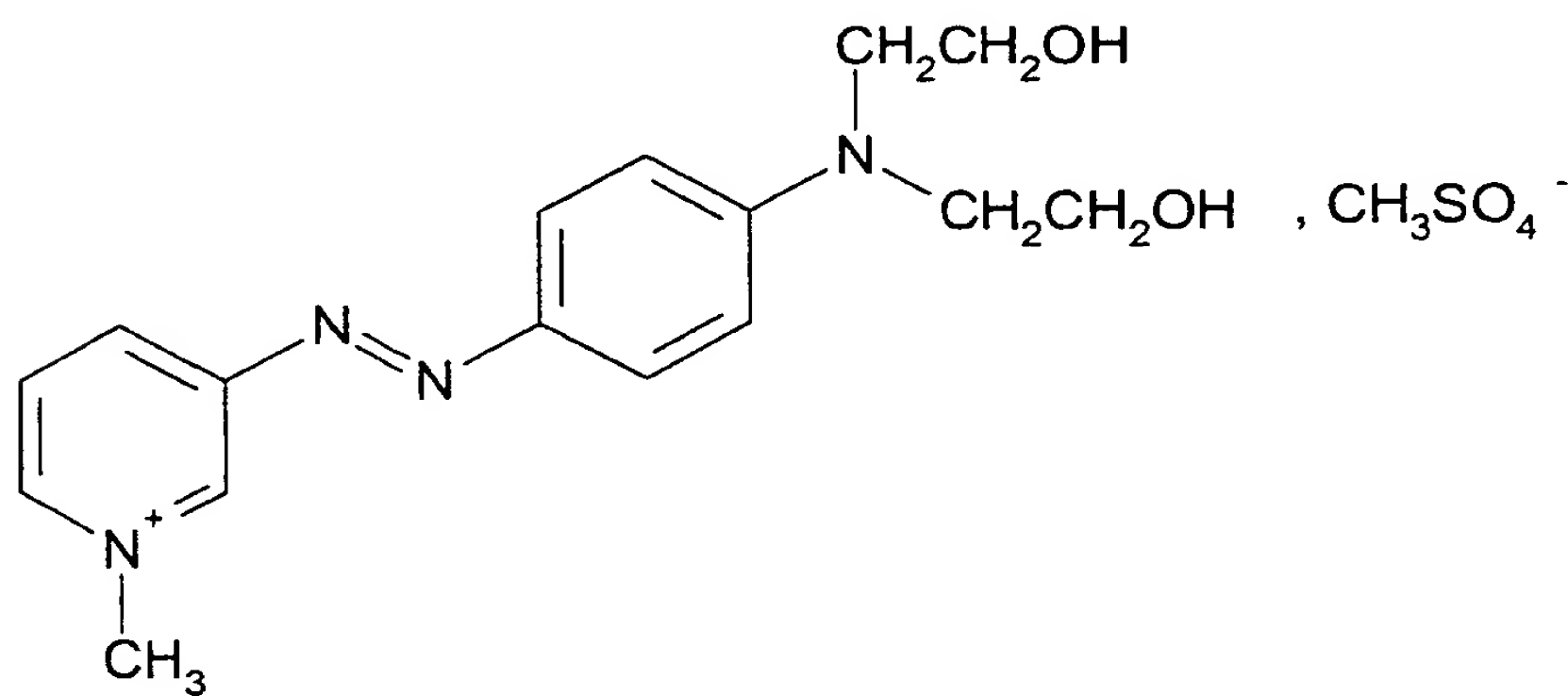
Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi :

10

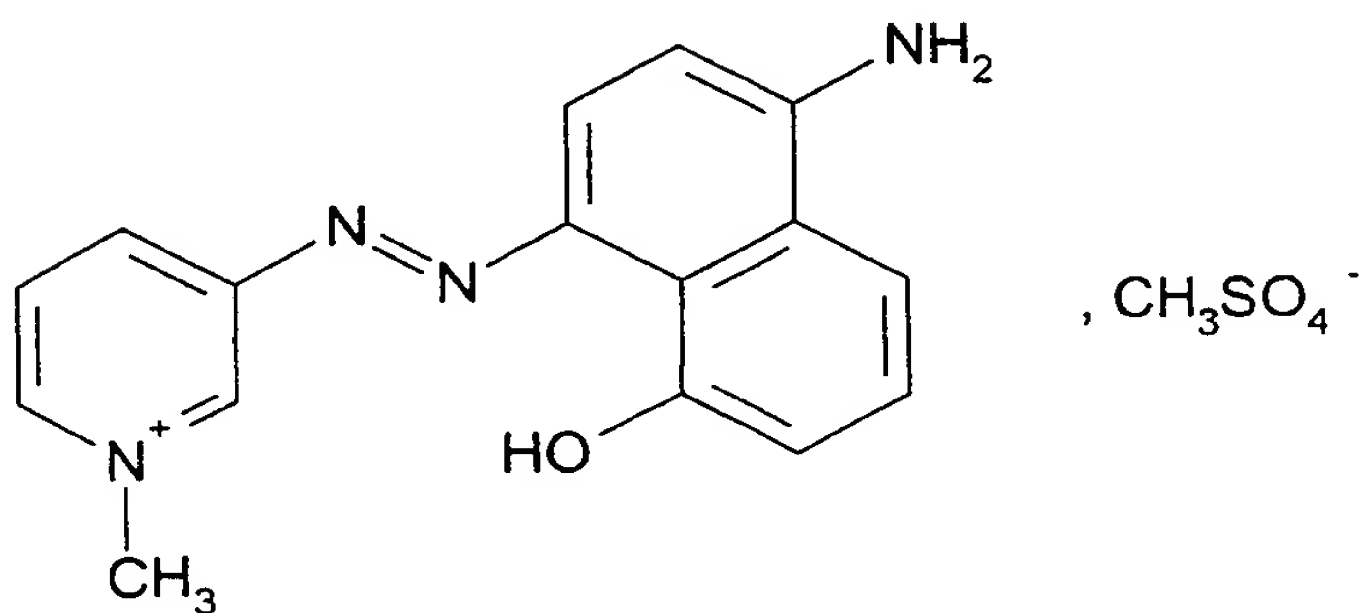
- le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



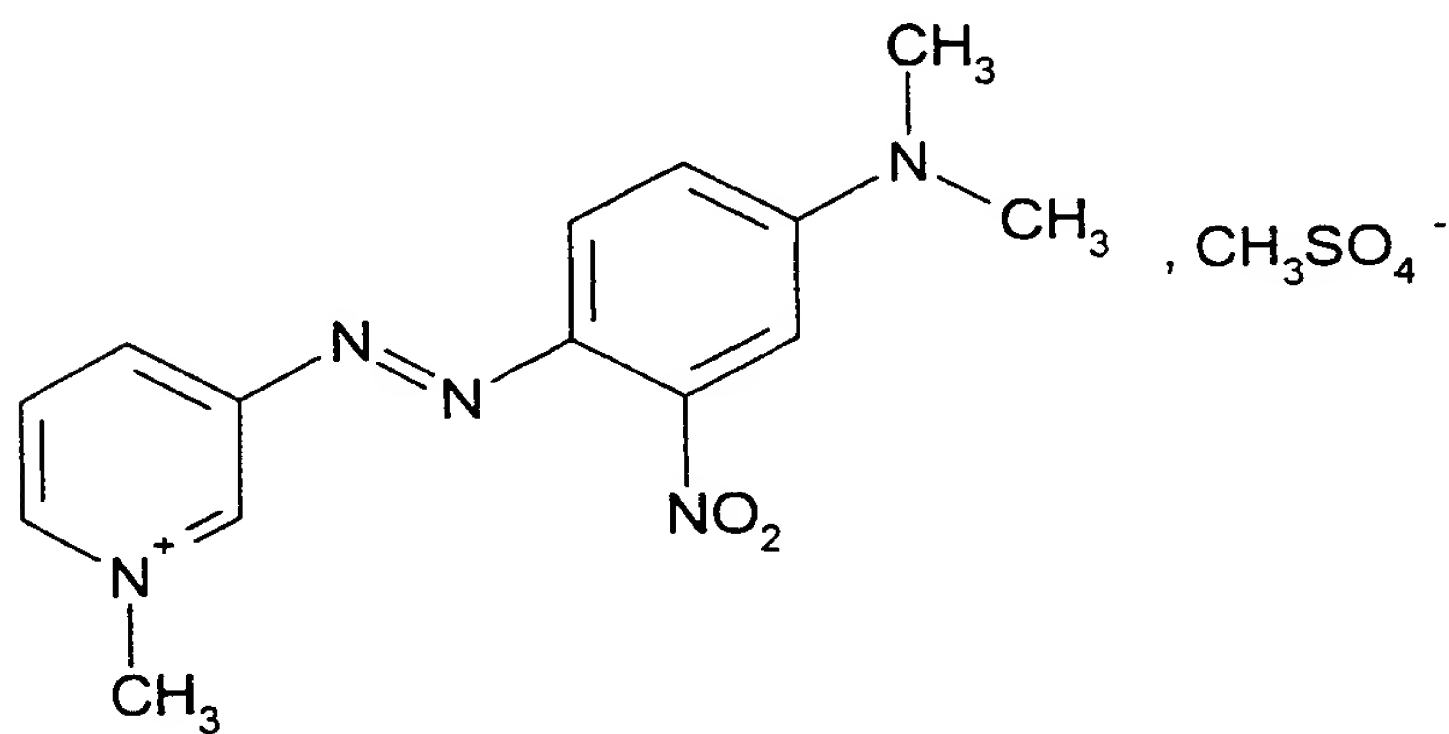
15 - le méthosulfate de bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



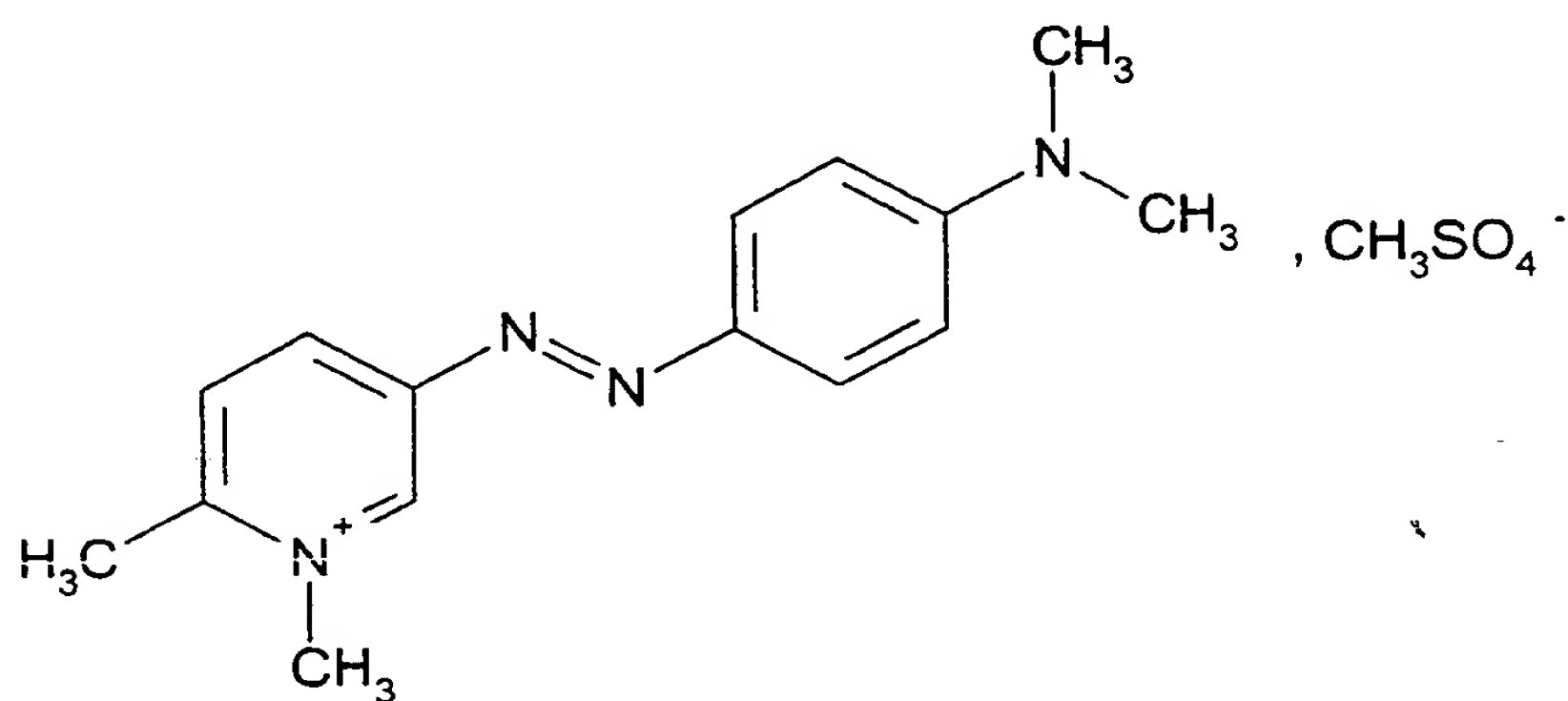
- le méthosulfate d'amino-4'-hydroxy-8'-naphtalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



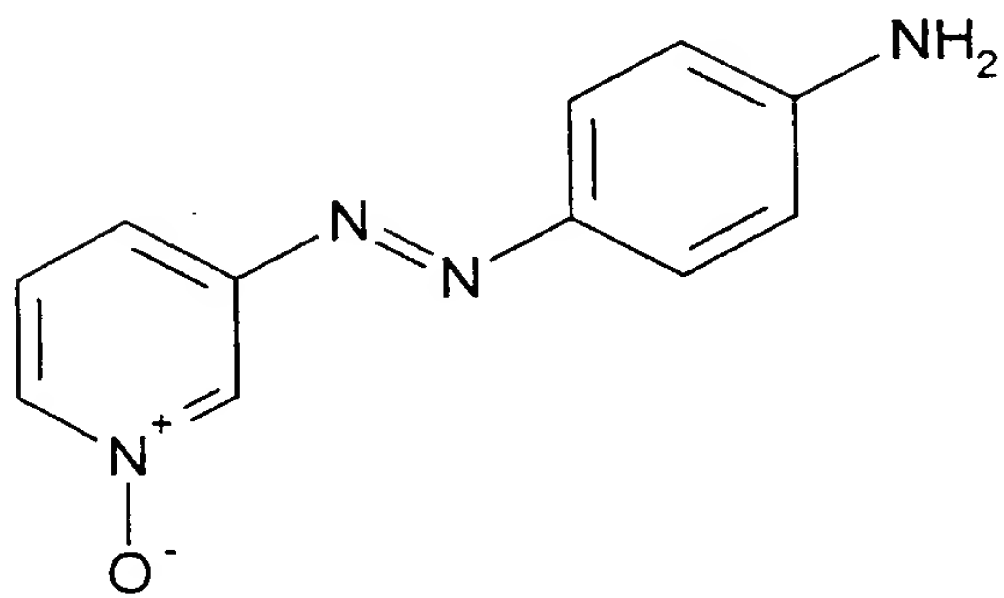
- 5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



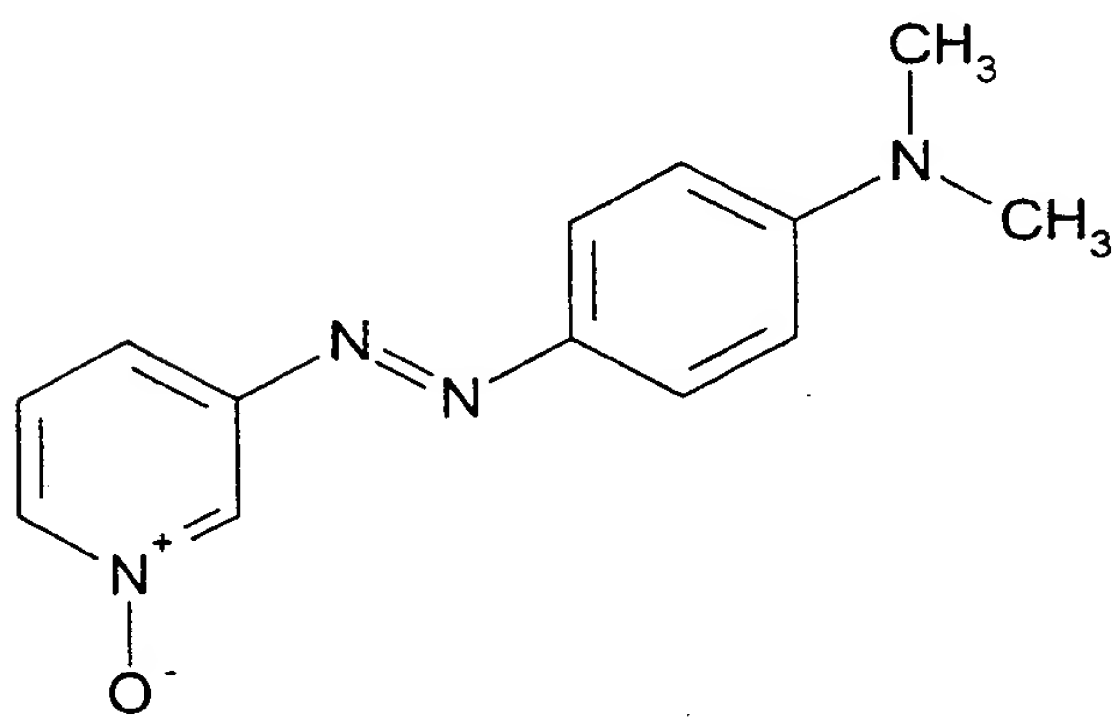
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



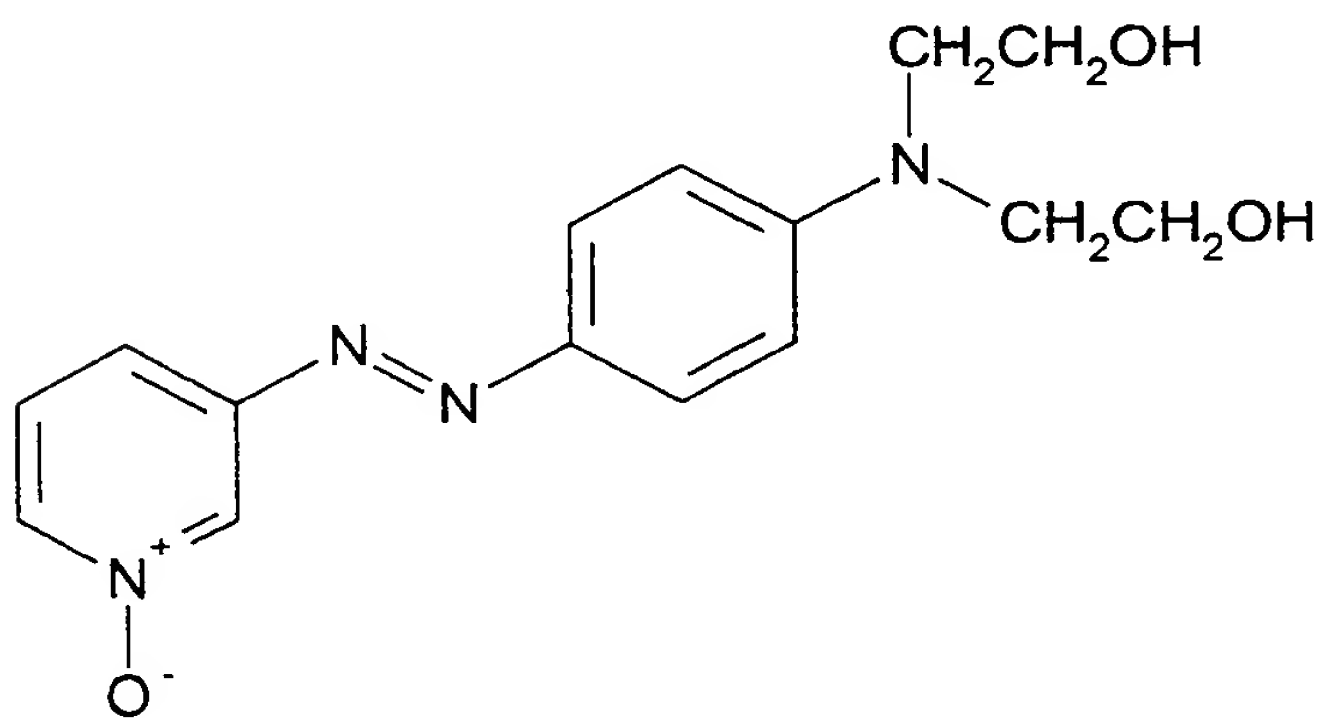
- l' amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



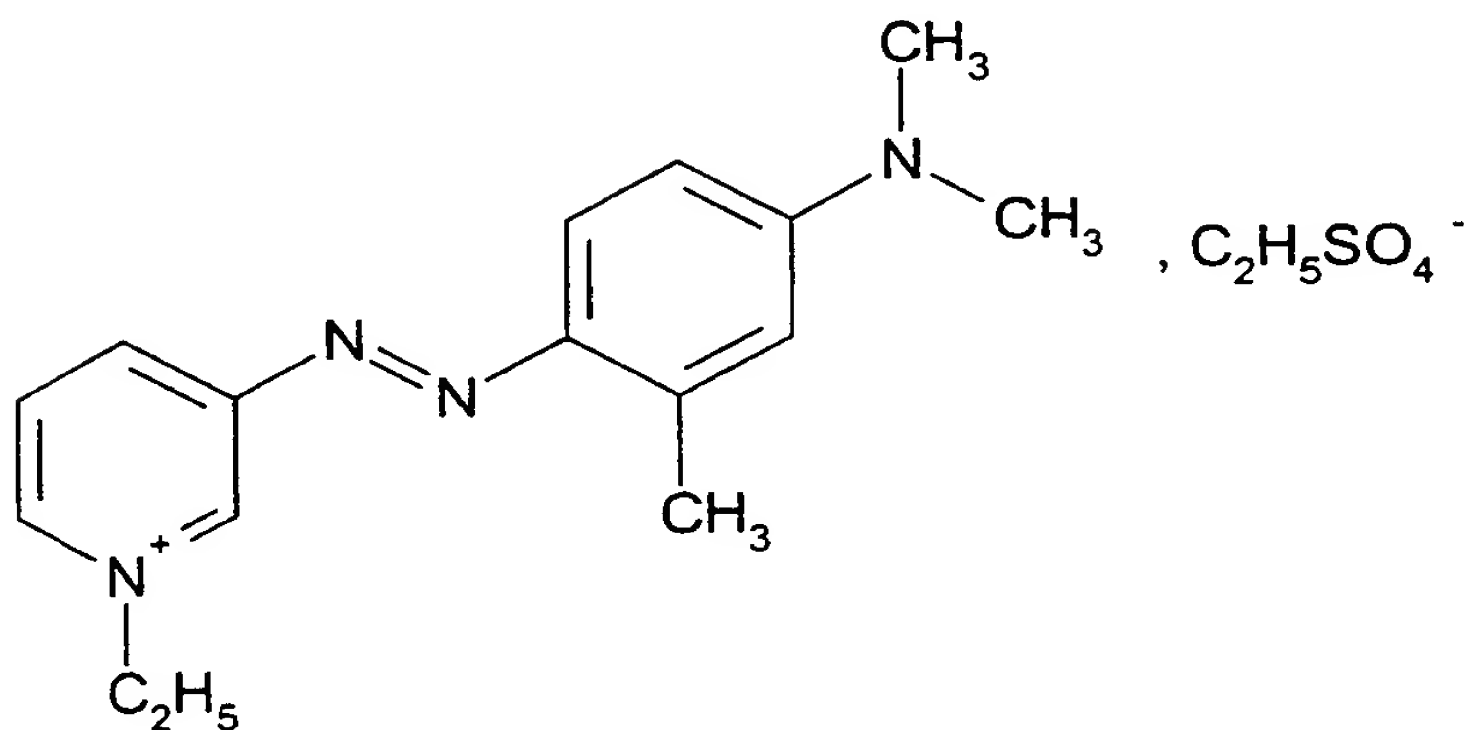
5 - la diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



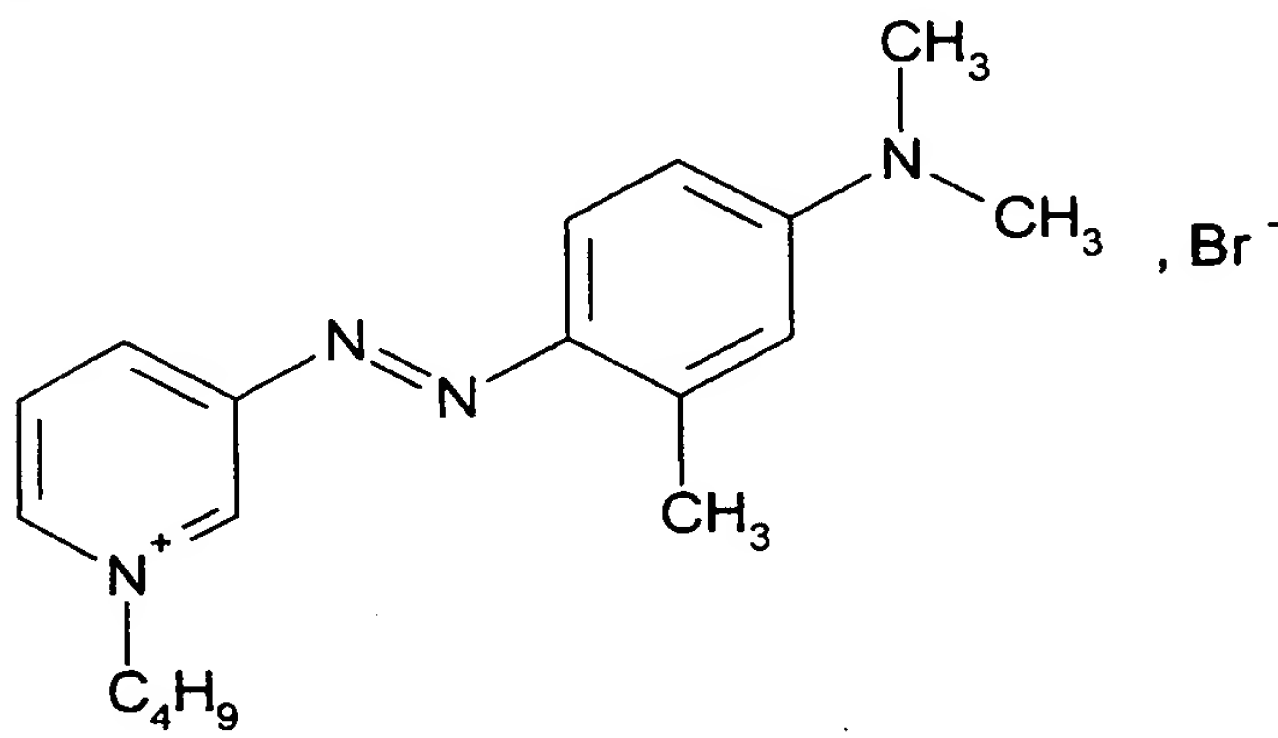
10 - la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



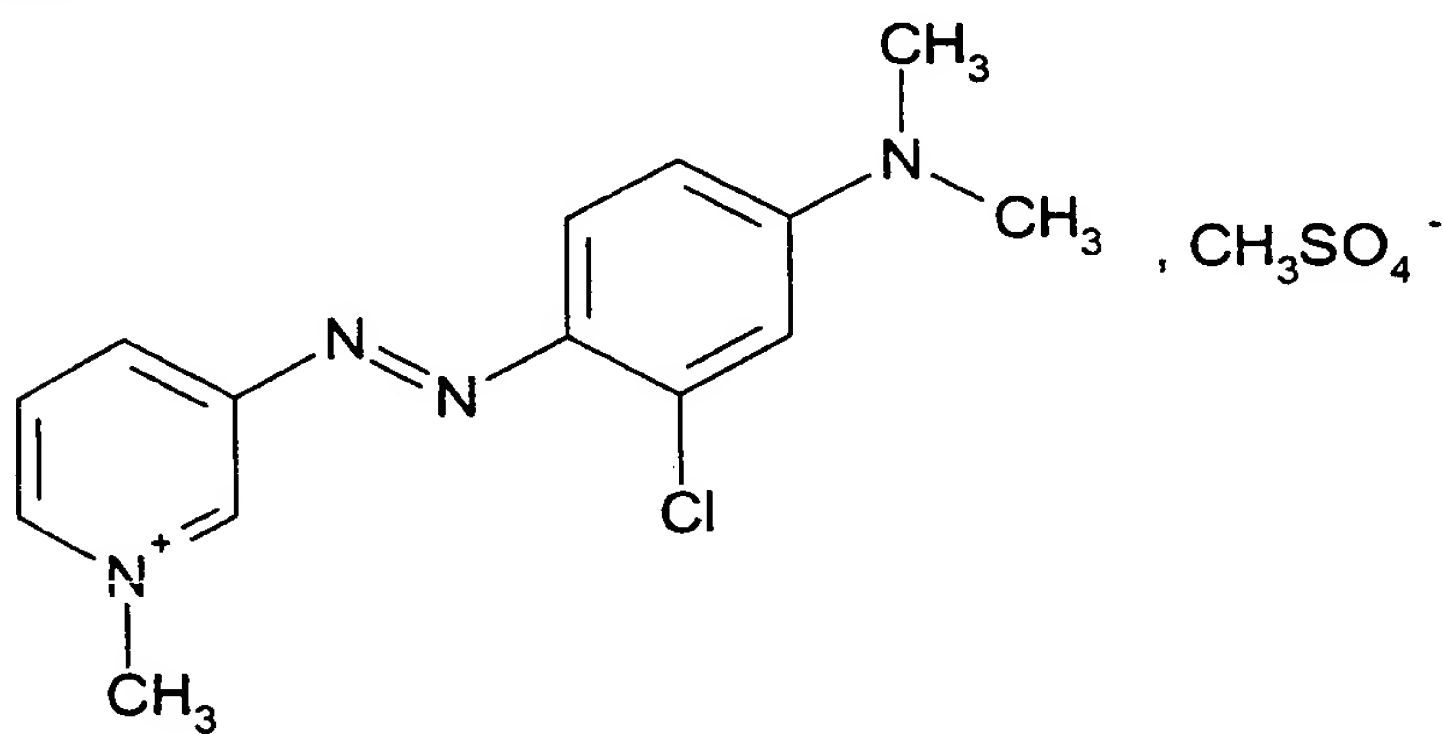
- l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



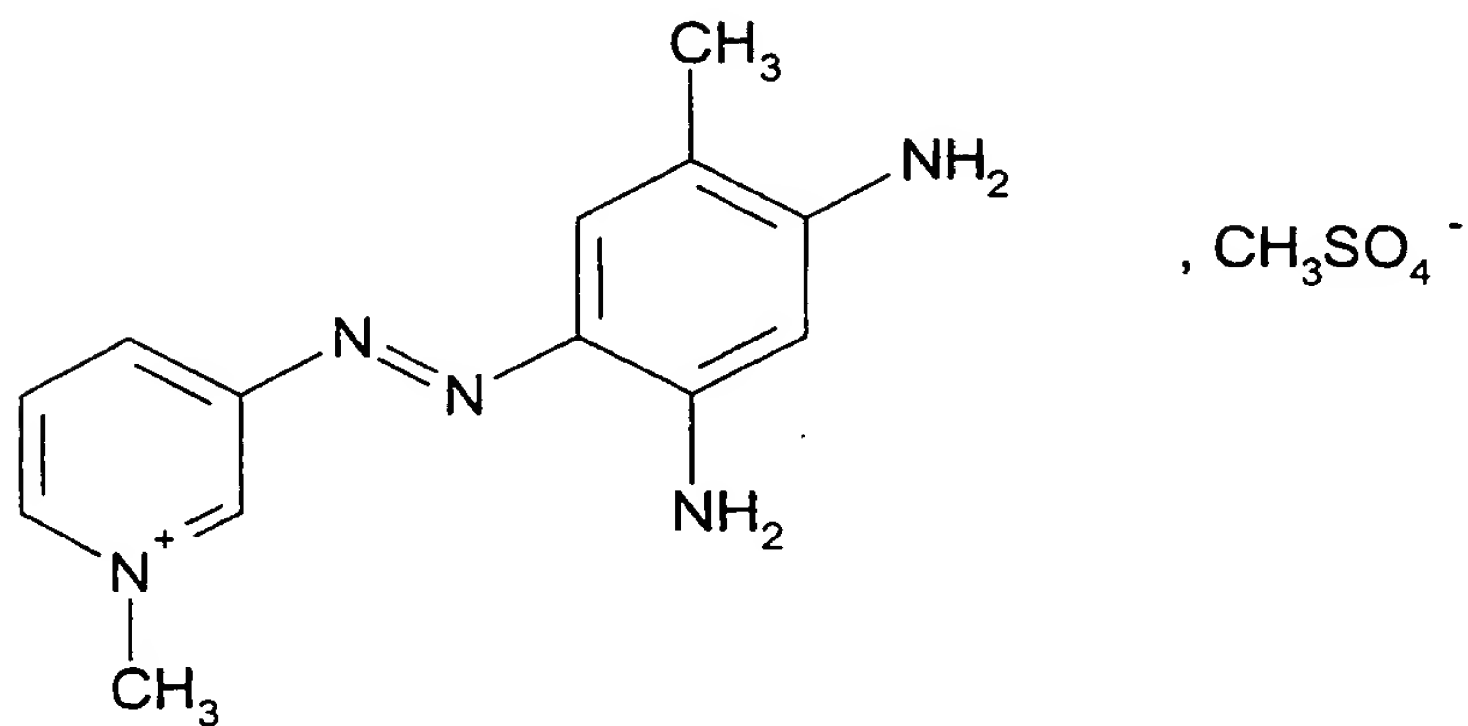
- 5 - le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :



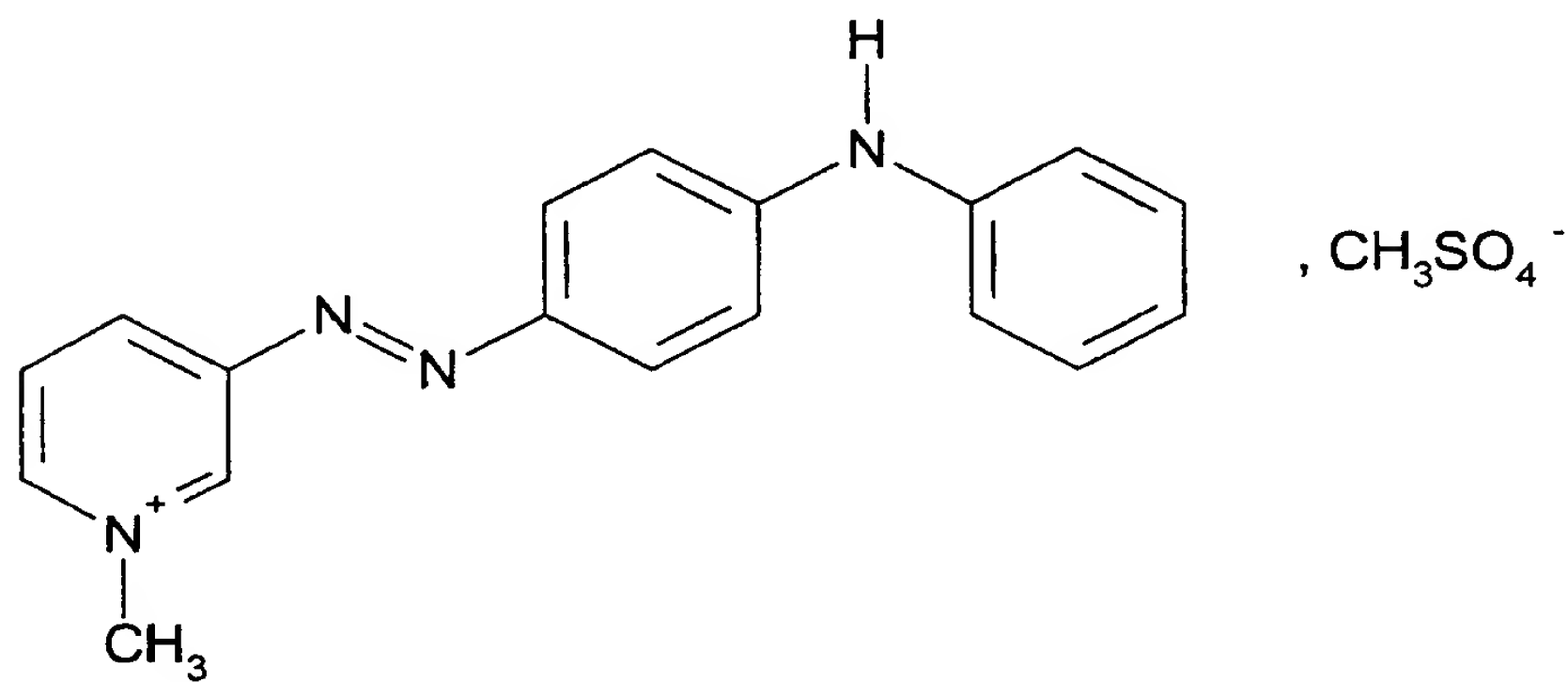
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

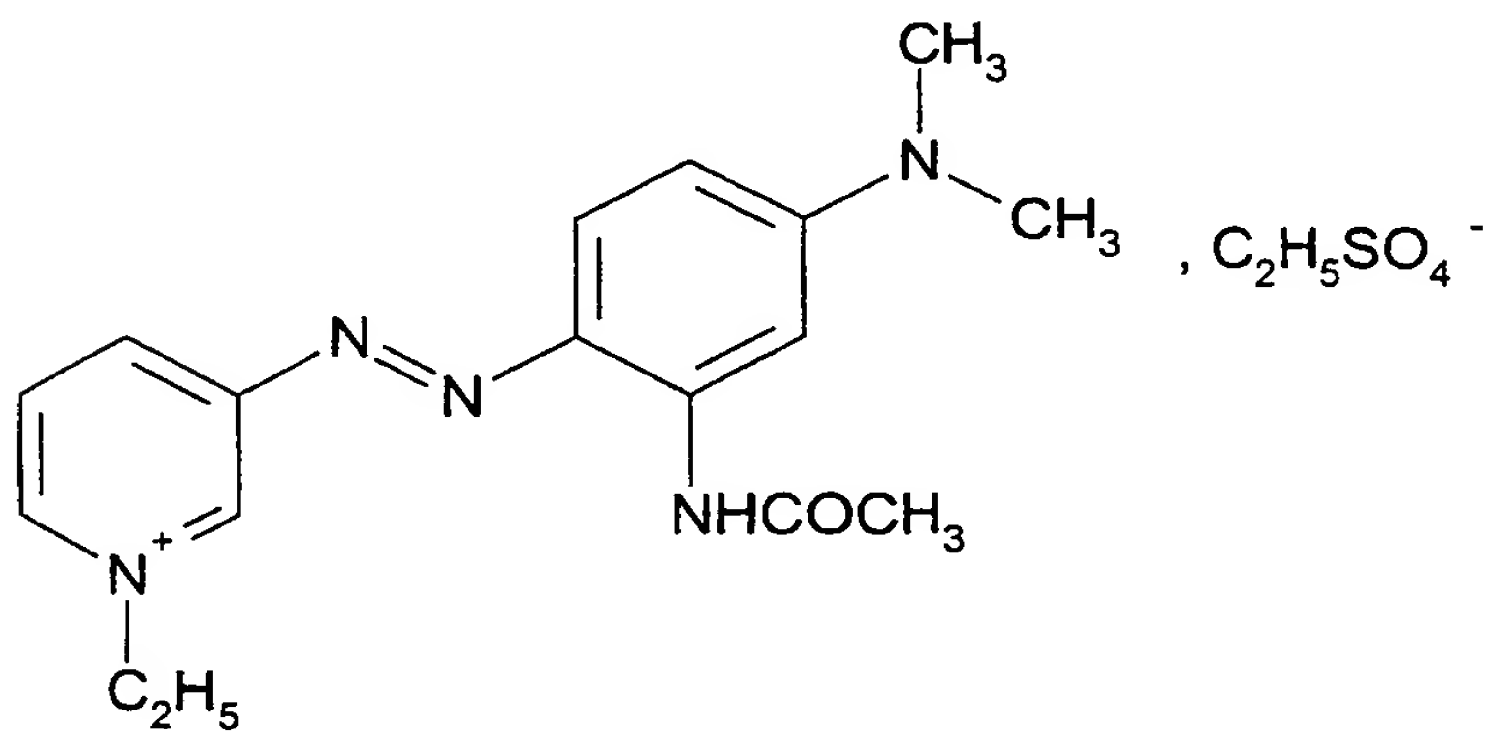


- 5 - le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule

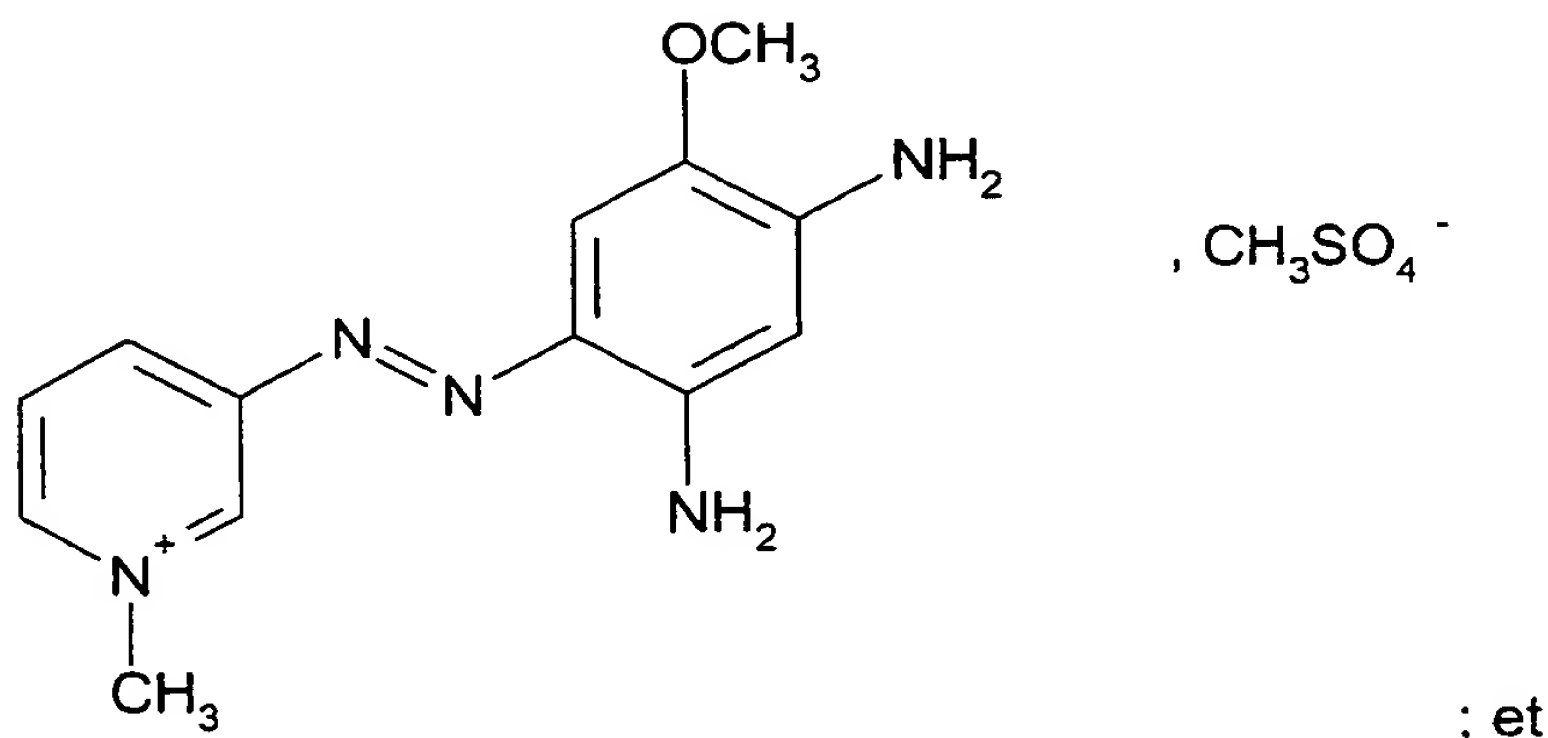


- l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :

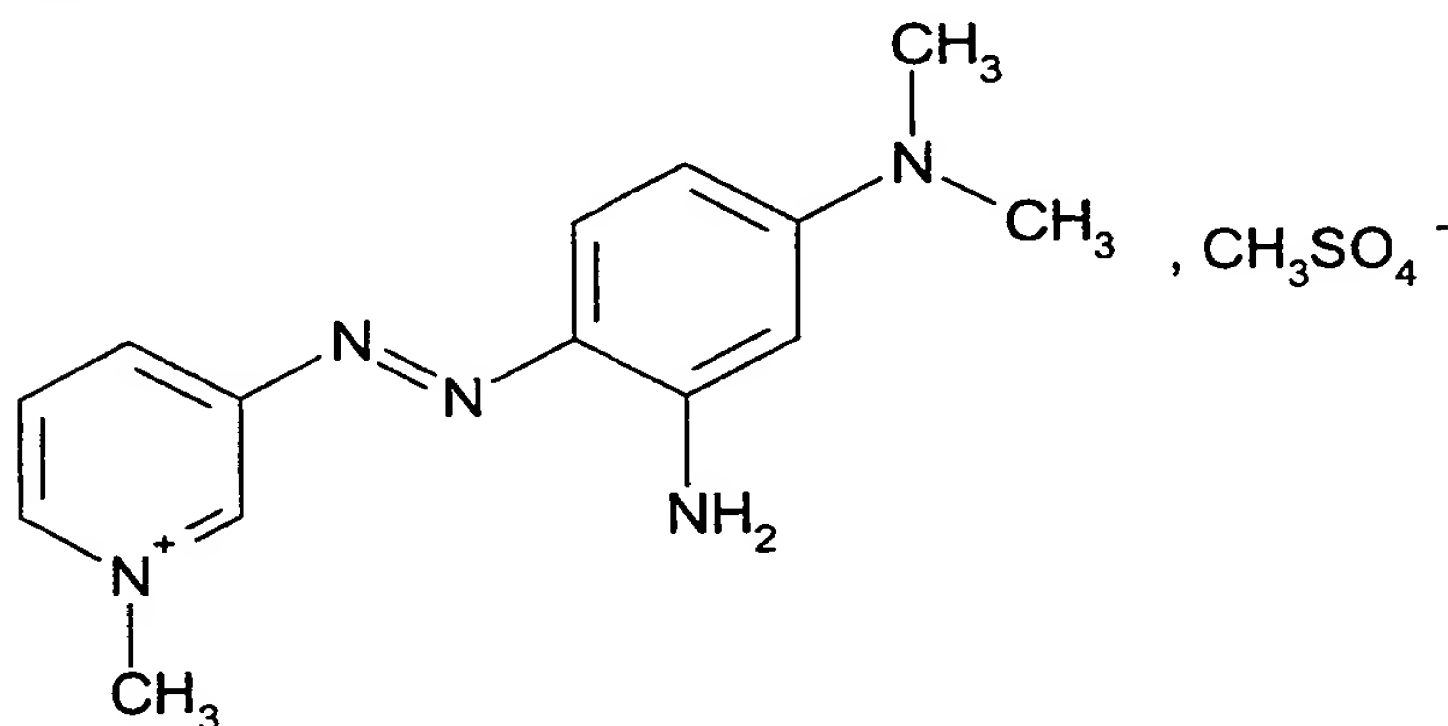
10



- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl pyridinium de formule



- 5 - le méthosulfate d' amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de

10 ~~la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,01 à 5 % en~~
poids environ de ce poids.

Parmi les méta-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino
15 2-(β-hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le

5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Le ou les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs différents des dérivés de méta-aminophénol de formule (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine de formule (I), notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

25 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

30 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un

mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol.

5

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

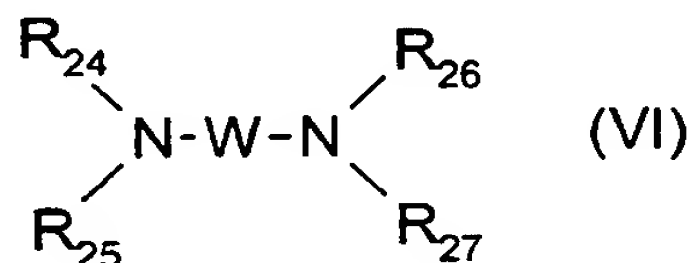
15

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI)

25 suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer
5 divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
10 intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels,
15 éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
20 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à
25 l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de
30 teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un

milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on
5 lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le
10 peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

15 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants
20 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

~~La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer~~
divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture
25 des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture
30 des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.
- 10 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 A 4

5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2 (*)	3	4 (*)
Diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde (composé de formule (I))	0,5	0,5	-	-
Ethosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium (composé de formule (I))	-	-	0,6	0,6
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	0,324	0,324	0,324
5-amino 2-méthyl phénol (coupleur de formule (II))	0,369	-	0,369	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	0,327	-	0,327
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) : Exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

(**) : Support de teinture commun :

10

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- 15 - Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium

	à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
5	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
10	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10,0	g

15 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une quantité pondérale équivalente de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) présentant un pH d'environ 3.

20 Chaque mélange résultant présentait un pH d'environ $10 \pm 0,2$ et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs permanents.

Les cheveux ont ensuite été rincés à l'eau, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

25 La couleur des mèches a été évaluée avant et après la teinture, dans le système Munsell, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA ®.

Selon la notation Munsell, une couleur est définie par la formule :

$$\text{HV} / \text{C}$$

dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la "Hue" ou nuance (H), la "Value" ou intensité (V) et le "Chroma" ou saturation (C), la barre oblique étant simplement une convention et ne désignant pas un ratio.

- 5 La montée de la coloration ΔE peut être calculée en appliquant l'équation de Nickerson :

$$\Delta E = 0.4C_0dH + 6dV + 3dC$$

- 10 telle que décrite par exemple dans "Journal of the Optical Society of America", vol.34, N°. 9, Sept 1944, pages 550-570.

- Dans cette équation, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, (dans le cas présent la montée de la coloration), dH, dV, et dC représente la variation en valeur absolue des trois paramètres H, V, et C, C_0 représentant la saturation de la mèche par rapport à laquelle on veut évaluer la différence de couleur.
- 15

- Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur entre les deux mèches est importante, et dans le cas présent, plus la montée de la coloration, (ou puissance de la coloration), est importante.
- 20

Les résultats figurent dans le tableau ci-après :

Exemple	Couleur de la mèche avant teinture	Couleur de la mèche après teinture	Montée de la coloration			
			dH	dV	dC	ΔE
1	3,3 Y 5,8 / 1,6	6,5 R 2,7 / 3,8	16,8	3,1	2,2	36,0
2 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	1,2 YR 2,4 / 2,1	12,1	3,4	0,5	29,6
3	3,3 Y 5,8 / 1,6	5,1 R 2,5 / 3,0	18,2	3,3	1,4	35,6
4 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	8,7 R 2,2 / 1,5	14,6	3,6	0,1	31,2

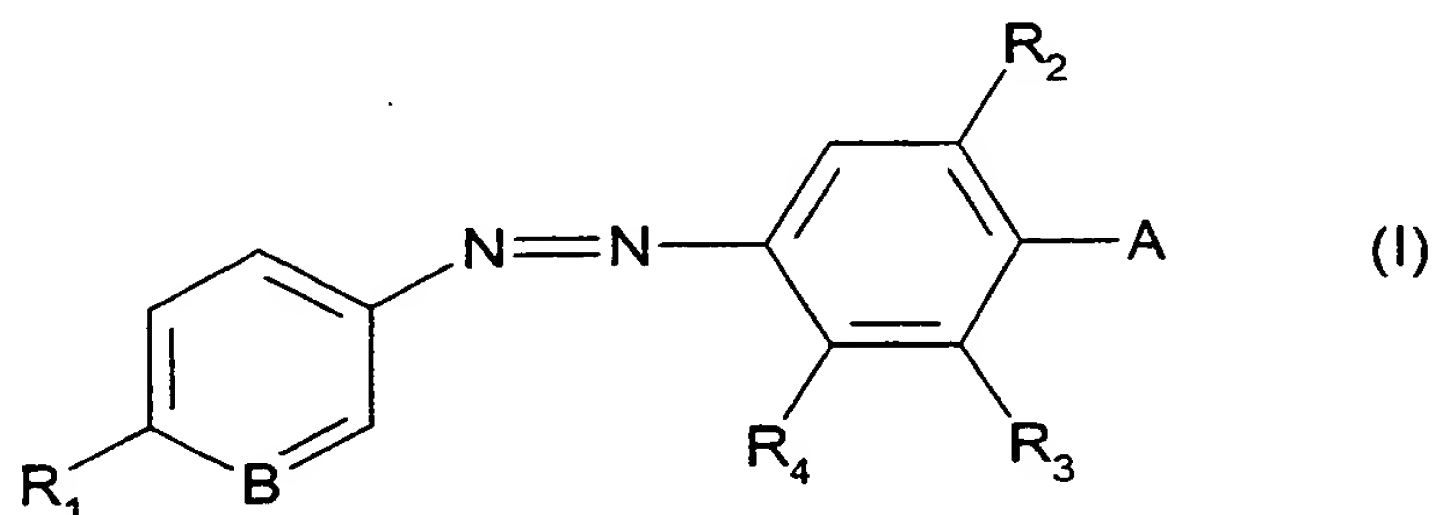
(*) exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

On constate que les compositions tinctoriales des exemples 1 et 3 conformes à l'invention, c'est à dire contenant l'association d'un colorant direct de formule (I), d'une base d'oxydation et d'un coupleur de formule (II) conduisent à des colorations plus puissantes que les compositions tinctoriales des exemples 2 et 4 ne faisant pas partie de l'invention dans la mesure où elles contiennent un coupleur de type méta-aminophénol non substitué et telles que décrites par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 285 851.

REVENDICATIONS

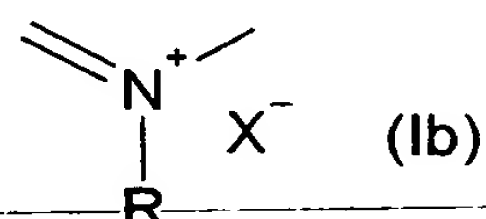
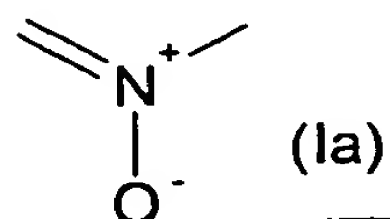
1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation,
- à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



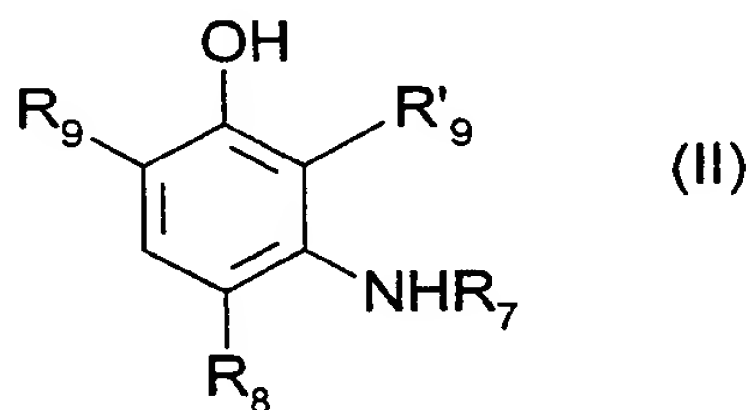
dans laquelle :

- 15 - B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



- R représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- 20 - R₁ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome
- 25 ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, nitro, amino ou acyl(C₁-C₄)amino ;

- R_3 représente un atome d'hydrogène ou bien R_4 et R_3 forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste $-NR_5R_6$ dans lequel R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ; R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un cycle phényle ou un radical $-CH_2-SO_3Na$;
- X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate, et
- au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

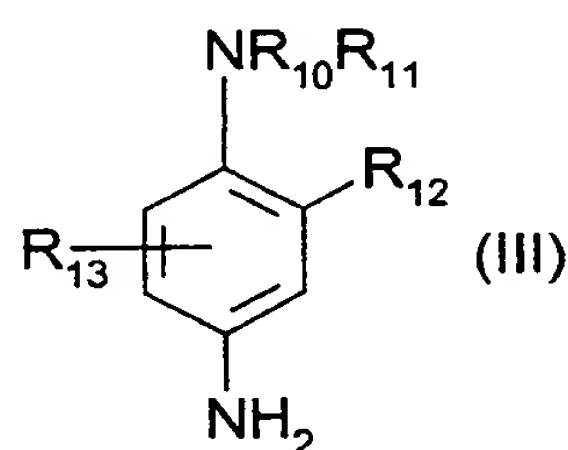


dans laquelle :

- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou monoaminoalkyle en C_1-C_4 ;
- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R_9 et R'_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_7 , R_8 , R_9 et R'_9 est différent d'un atome d'hydrogène.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
- 10 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



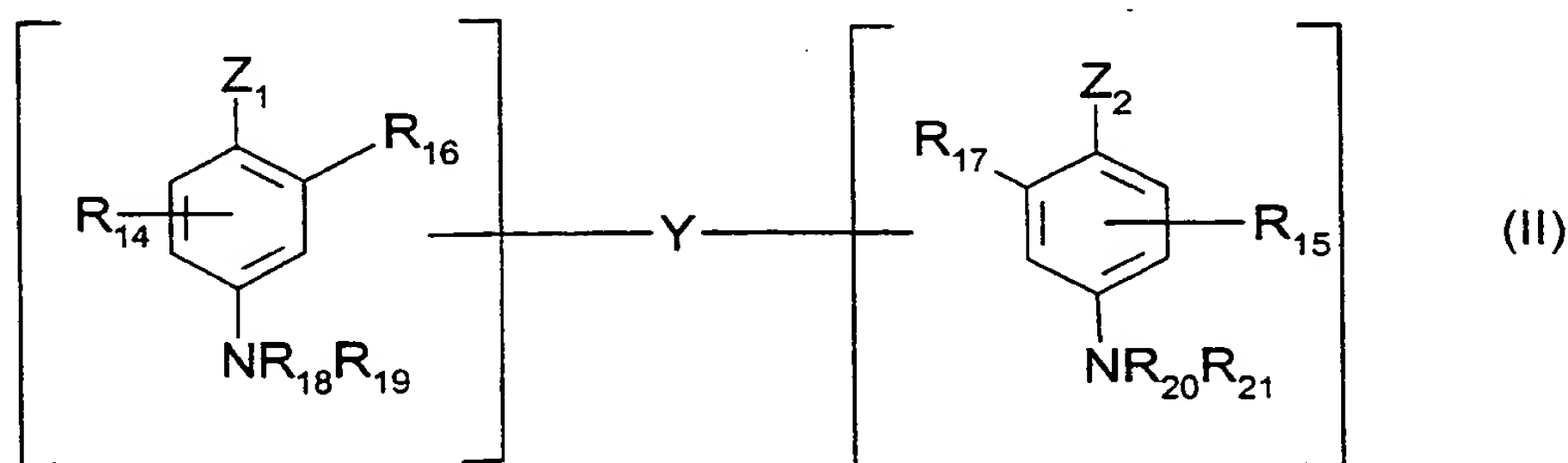
15 dans laquelle :

- R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 20 - R_{11} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;
- R_{12} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,
- 25 - R_{13} représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamine de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
 5 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-
 10 (β -hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine,
 15 la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



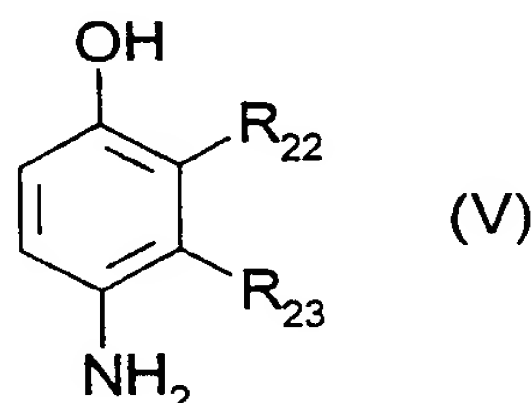
25

dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
 - R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylène diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R₂₂ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- 10 - R₂₃ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
étant entendu qu'au moins un des radicaux R₂₂ et R₂₃ représente un atome d'hydrogène.

15

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (V) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

9. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

10. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

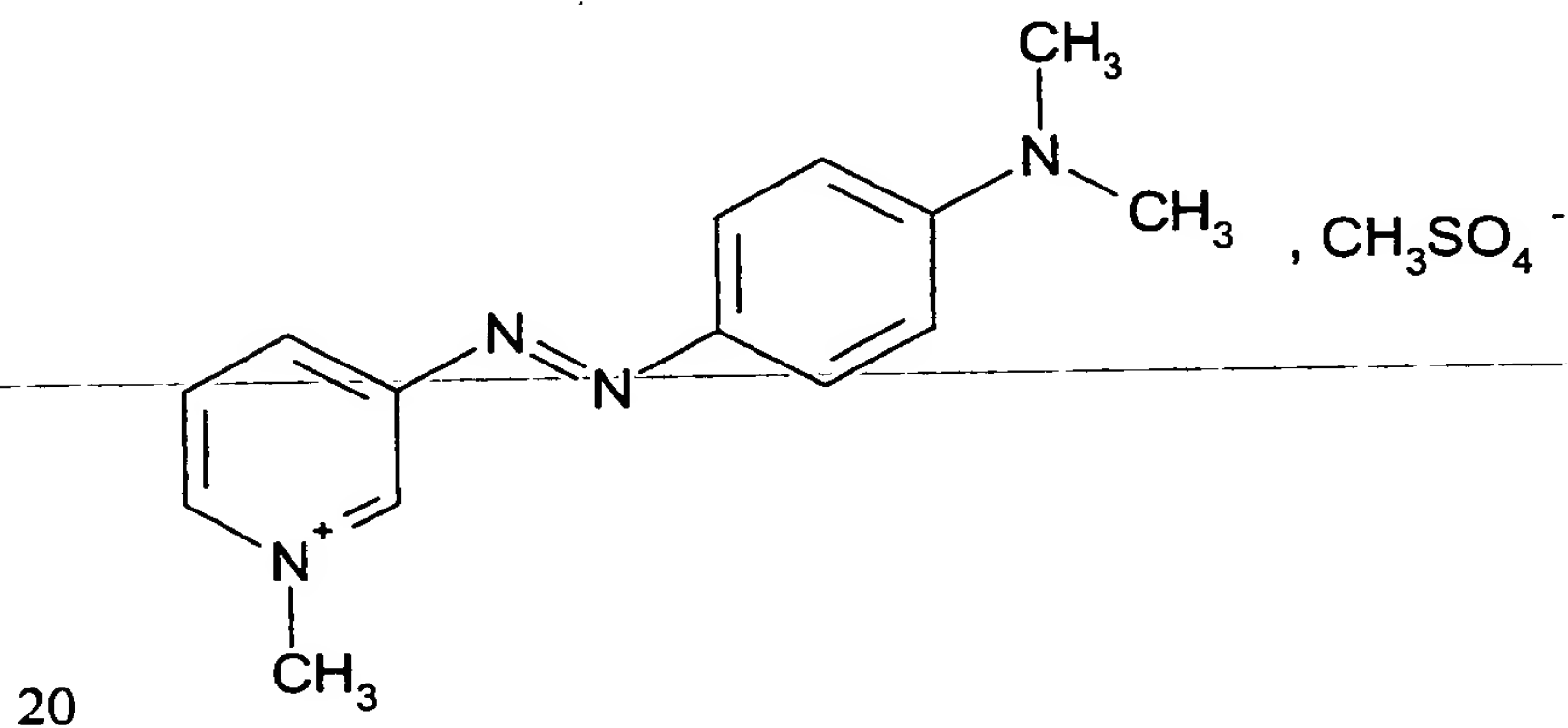
5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

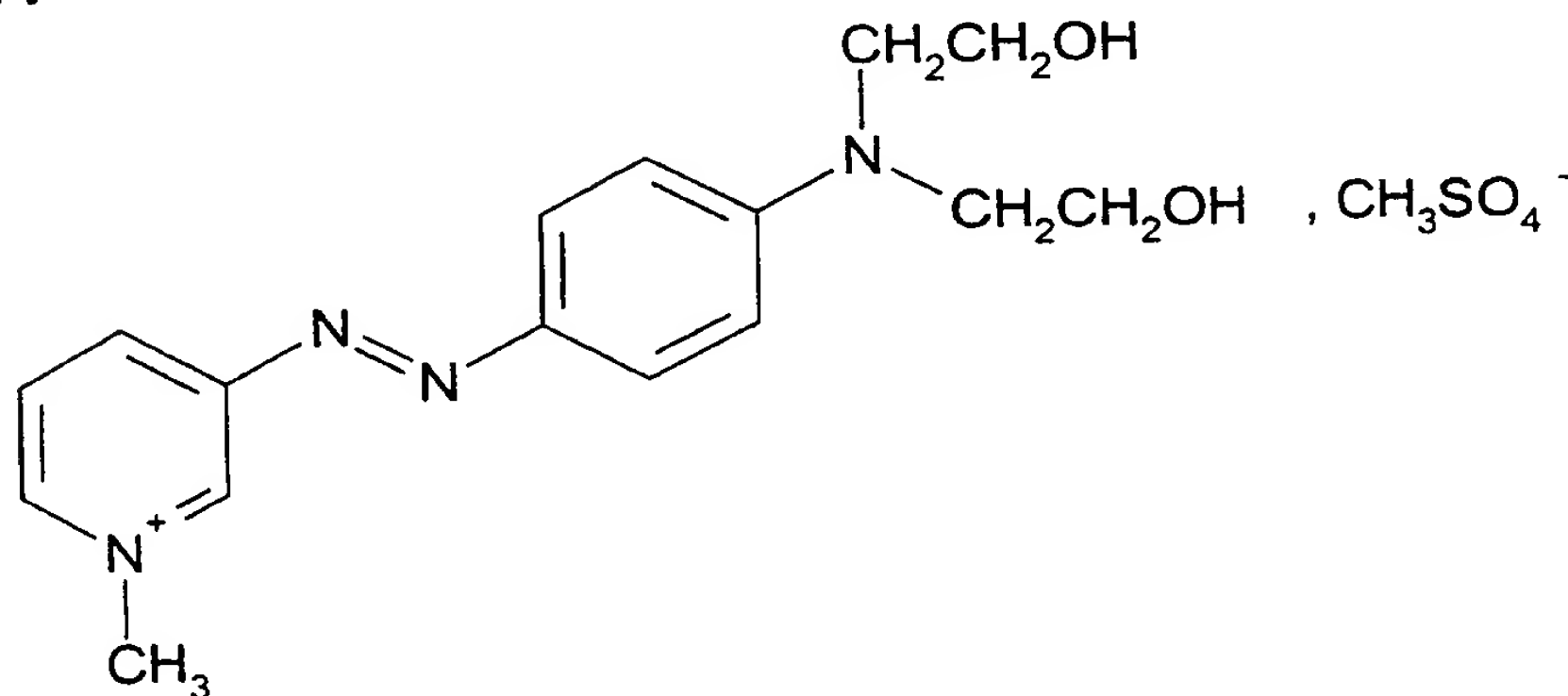
10 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) sont choisis parmi :

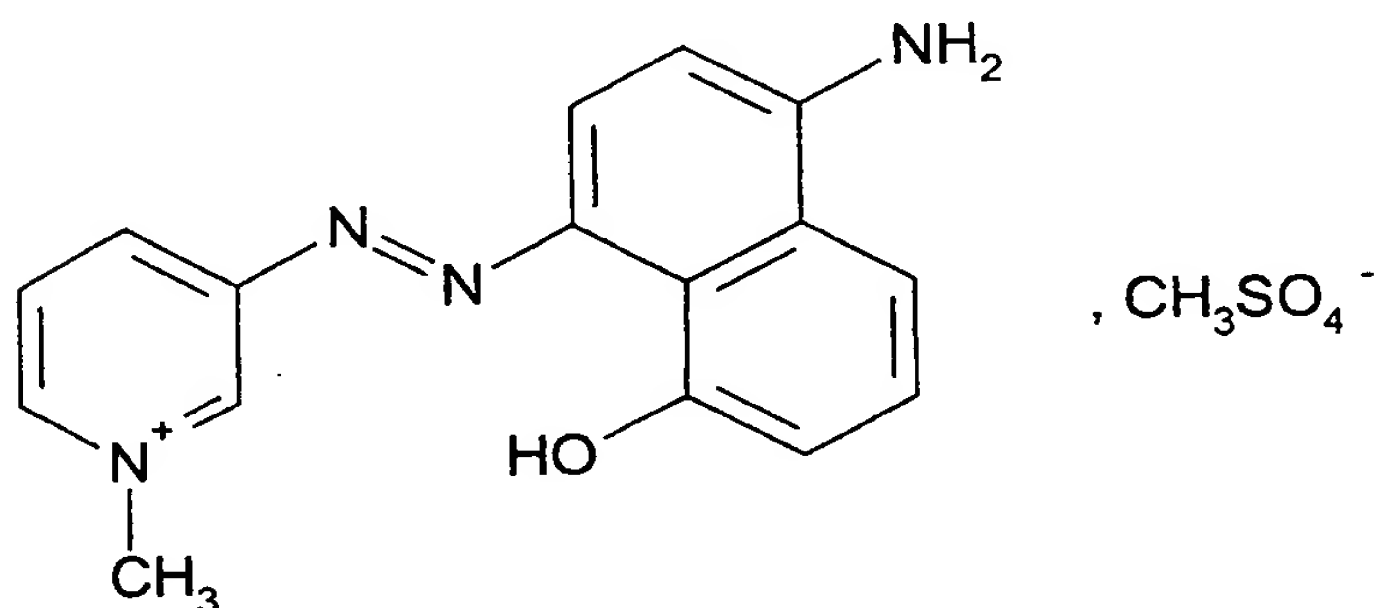
- le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



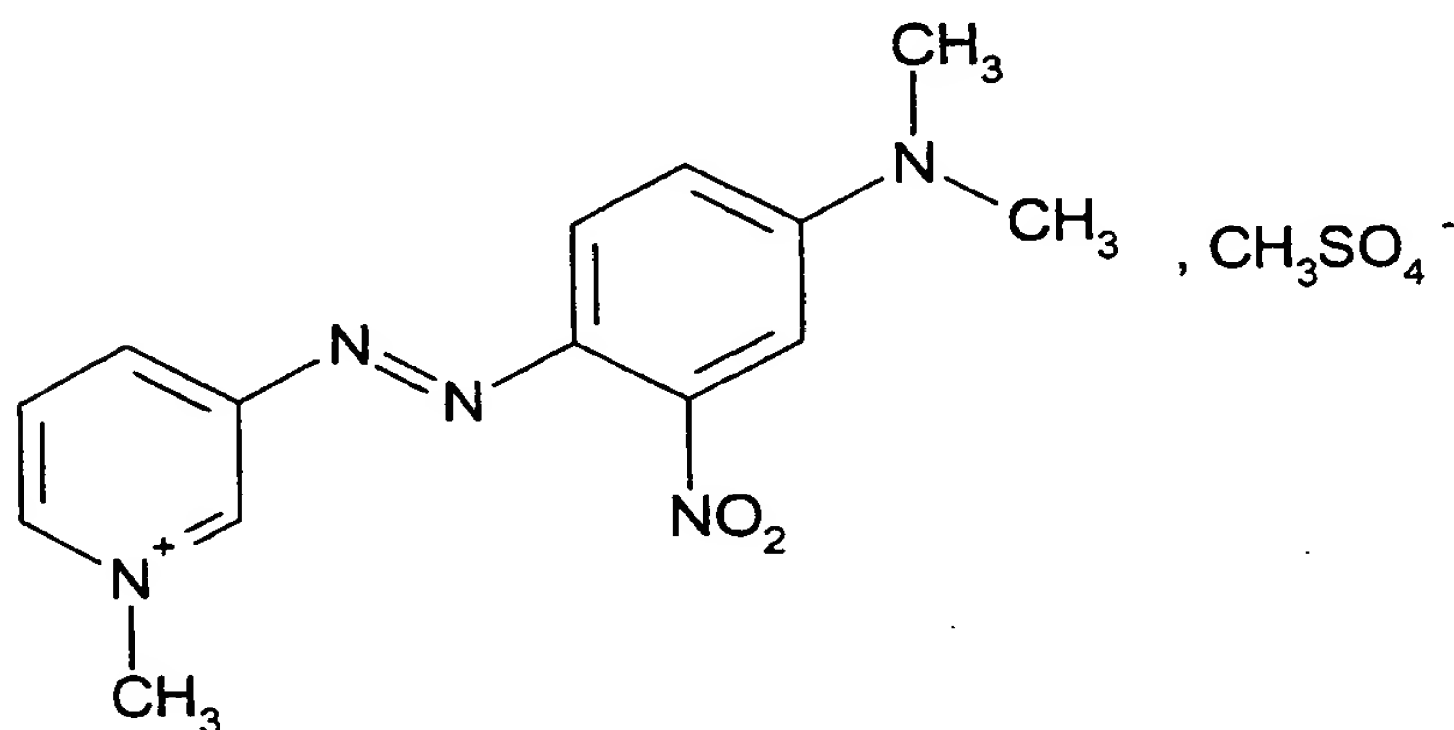
- le méthosulfate de bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



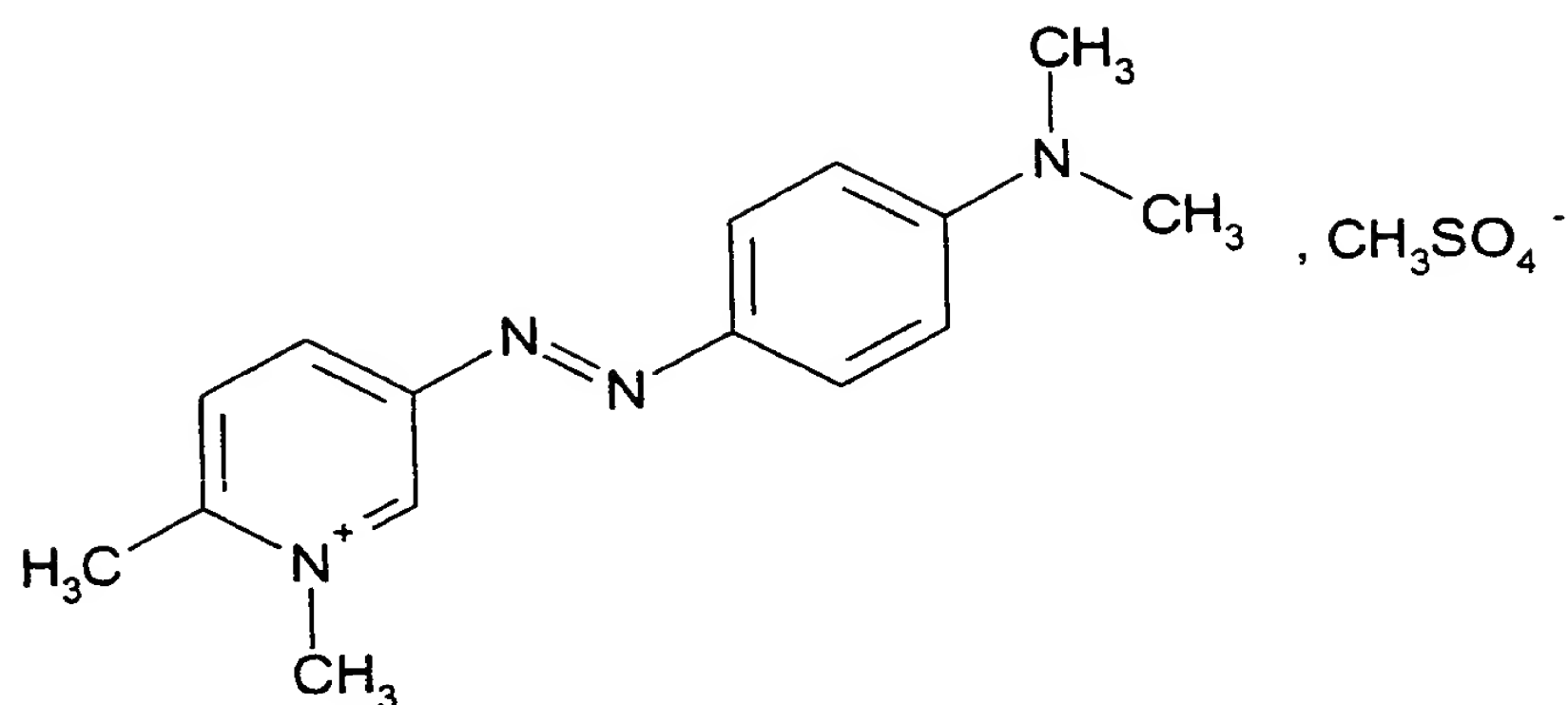
- 5 - le méthosulfate d'amino-4'-hydroxy-8'-naphtalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



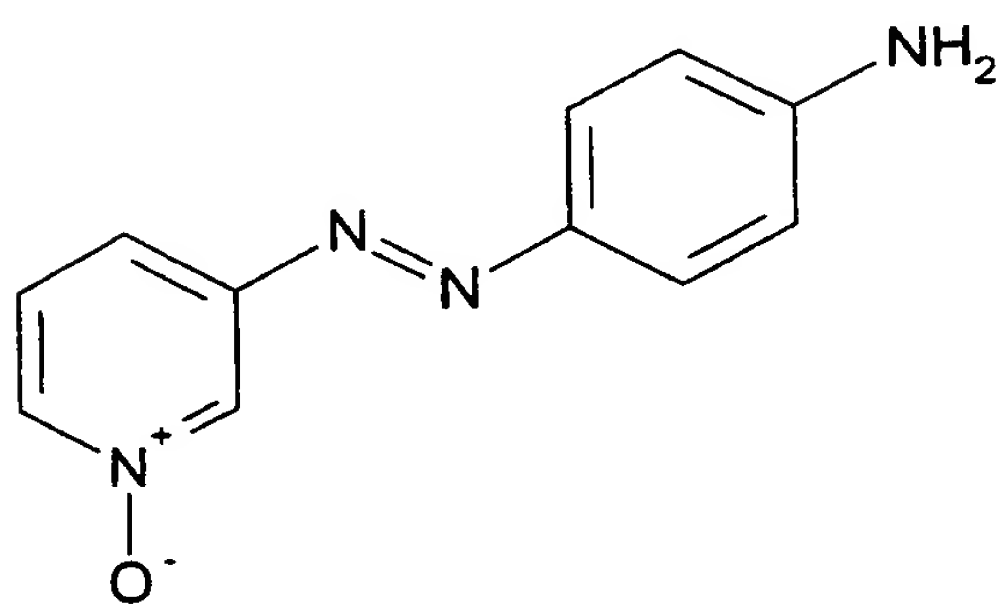
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



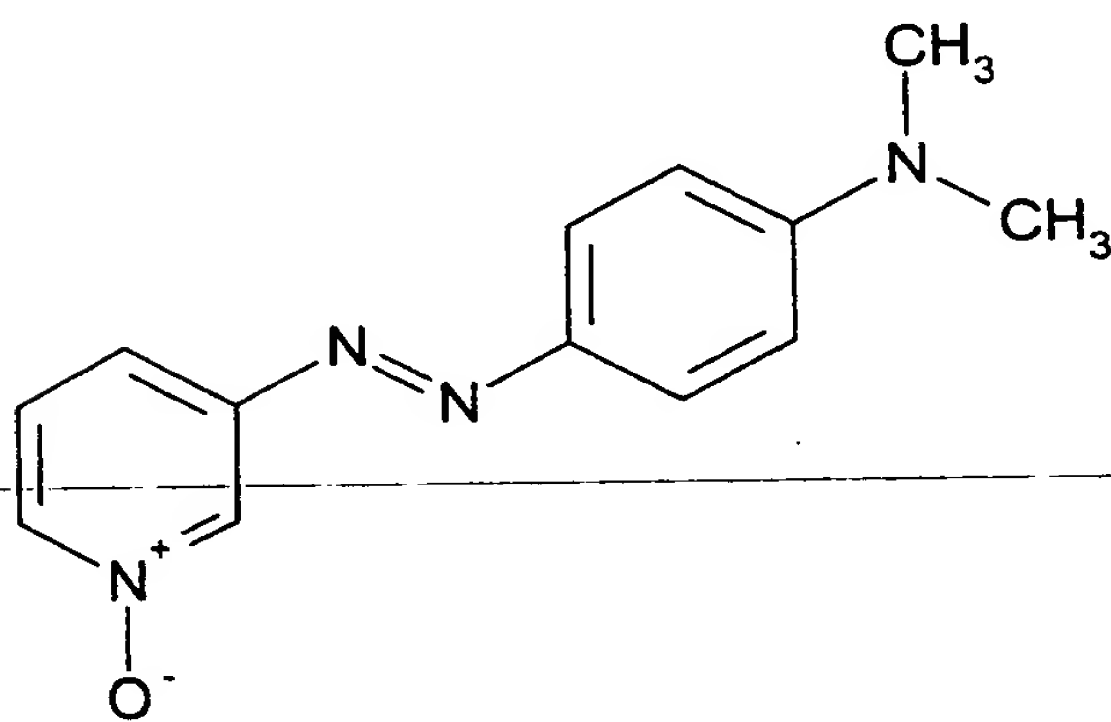
- 10 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



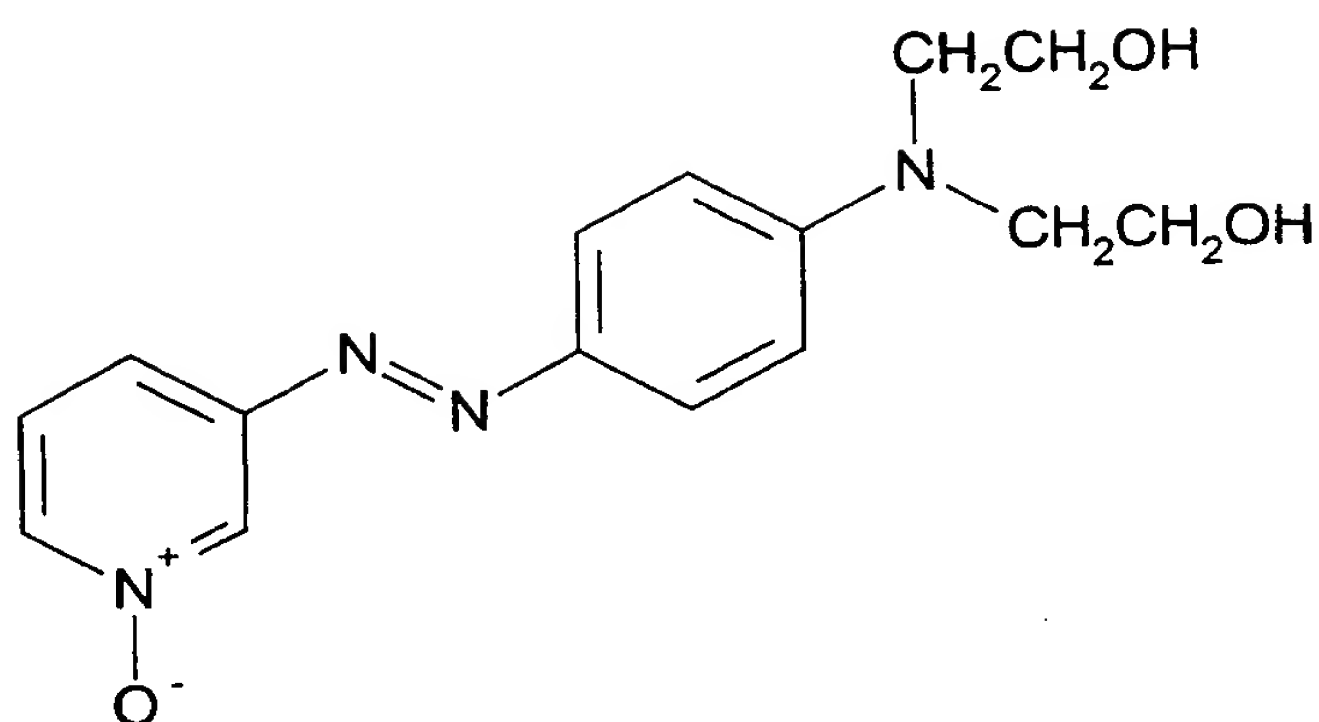
- l' amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



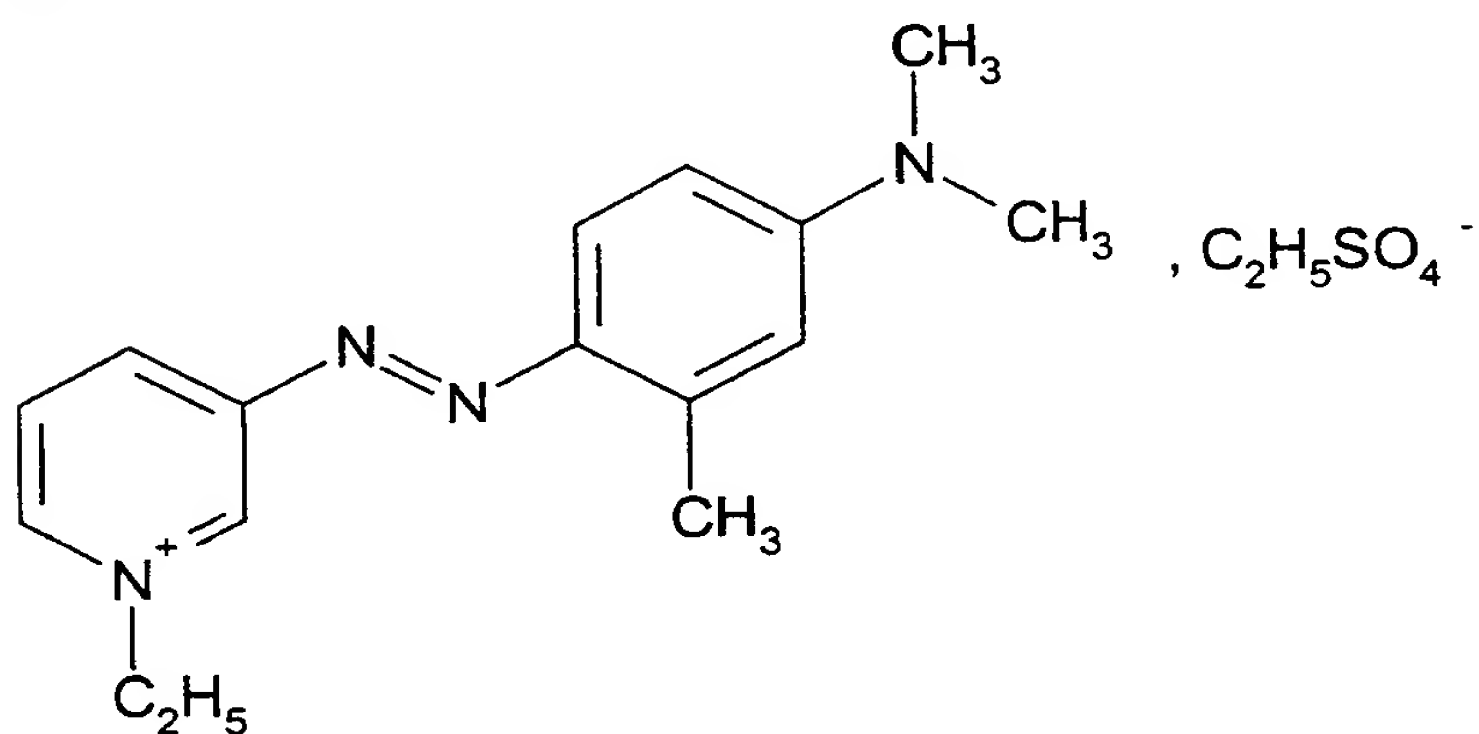
5 - la diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



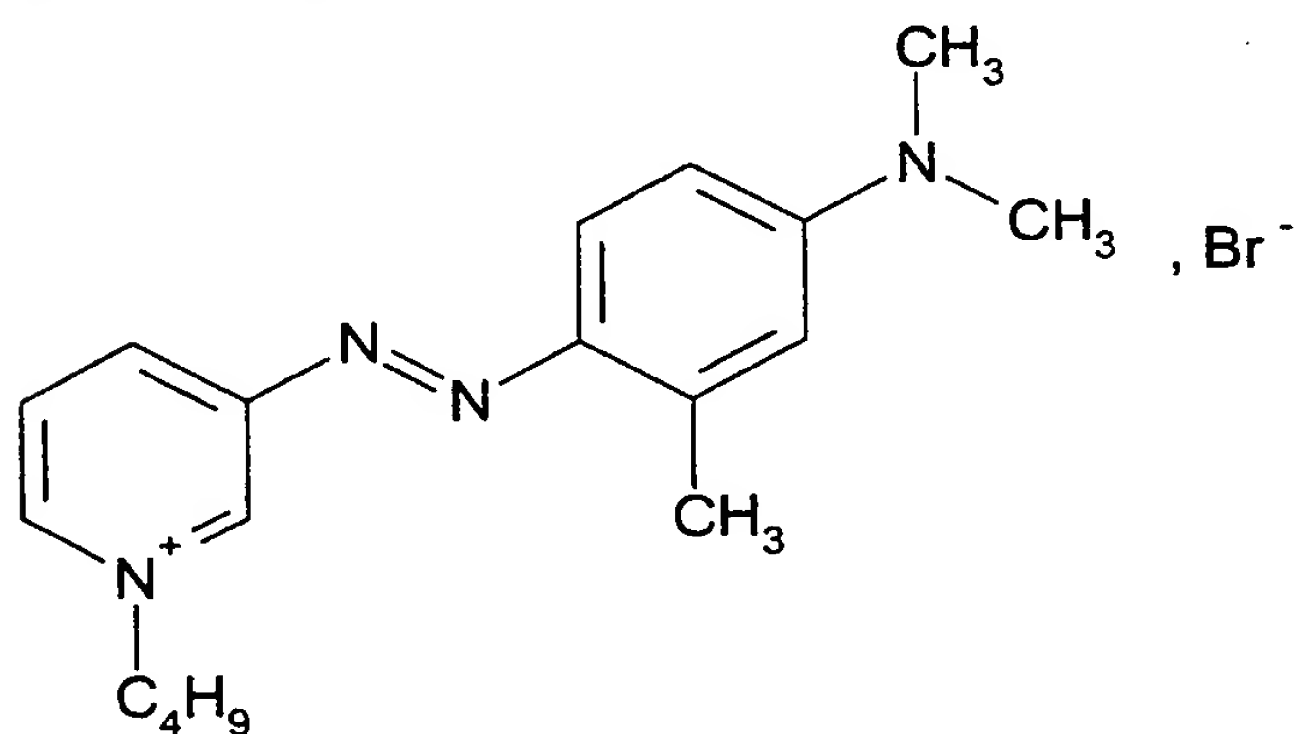
10 - la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de
formule :



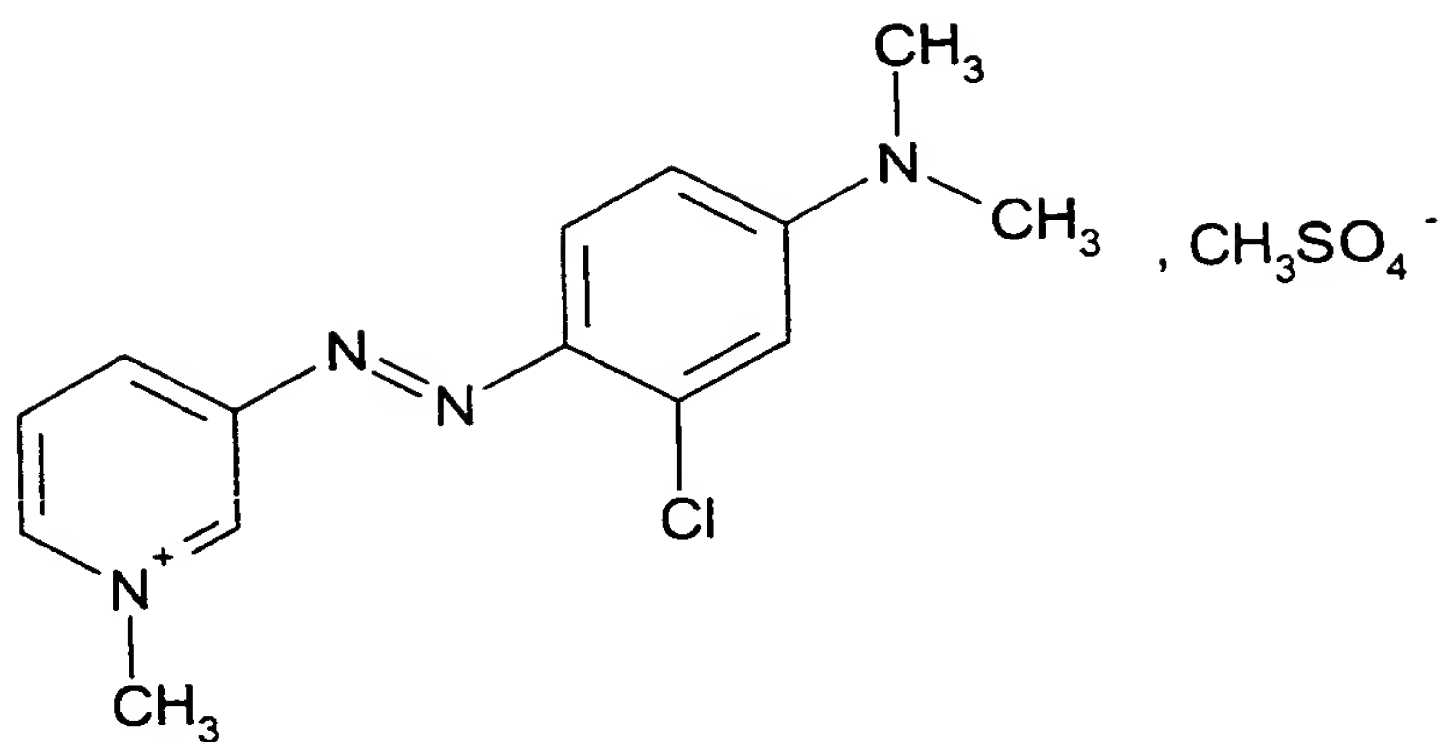
- l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



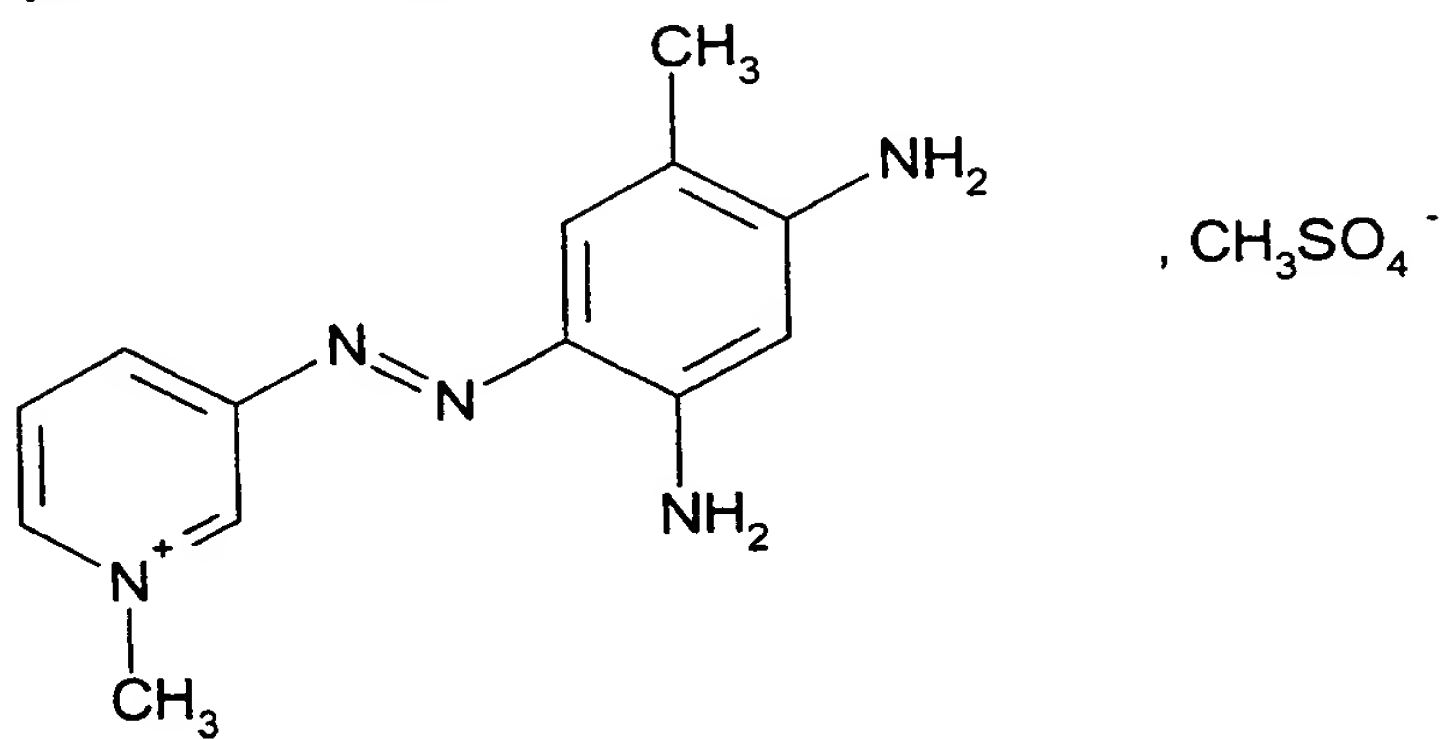
5 - le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :



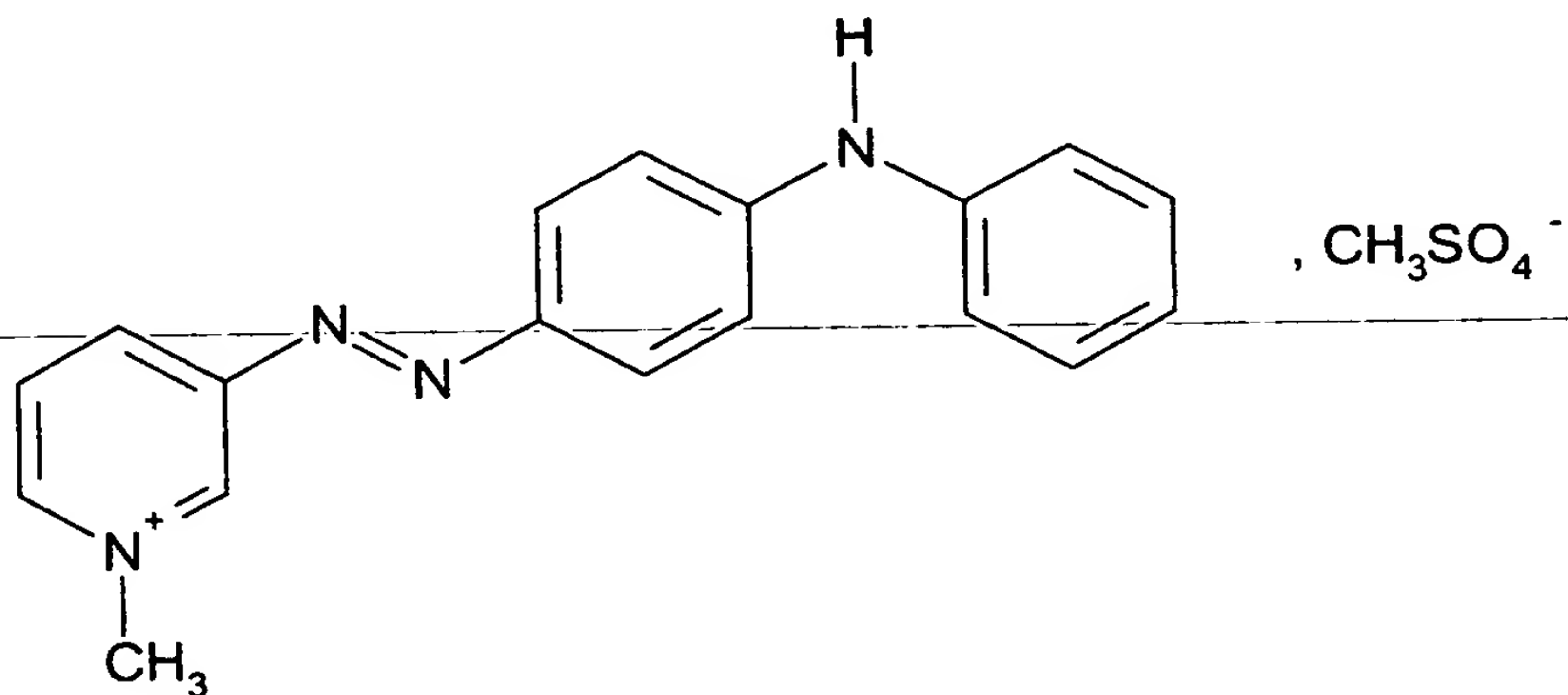
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



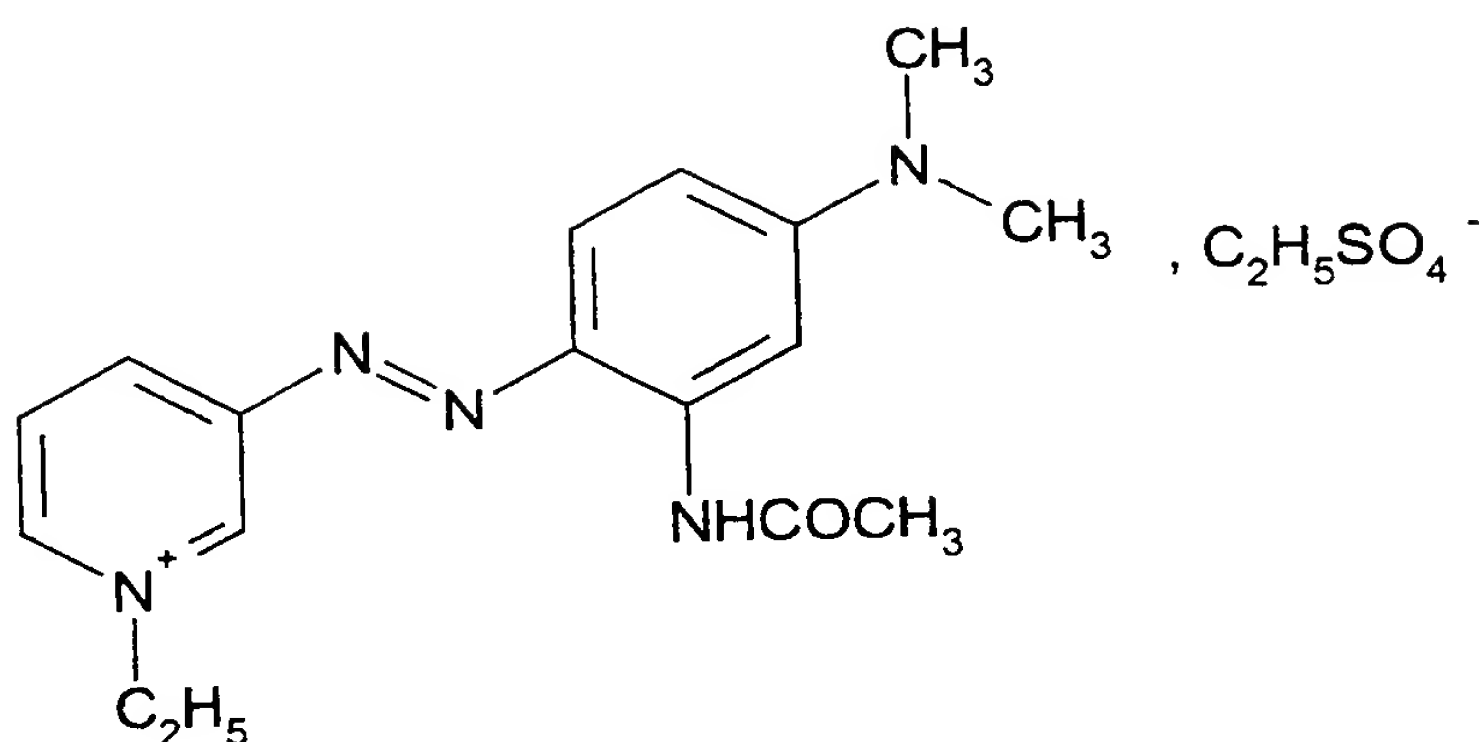
- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



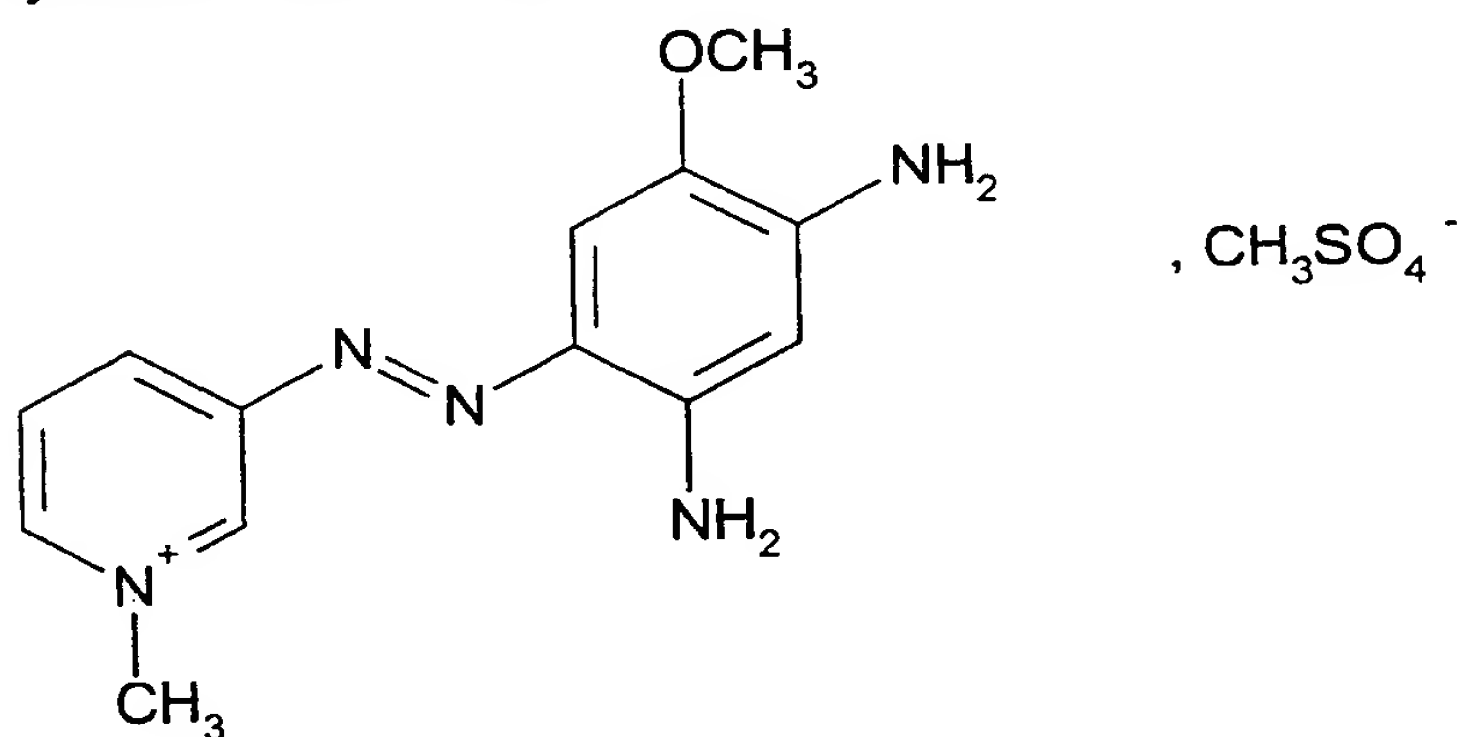
5 - le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule



- l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :

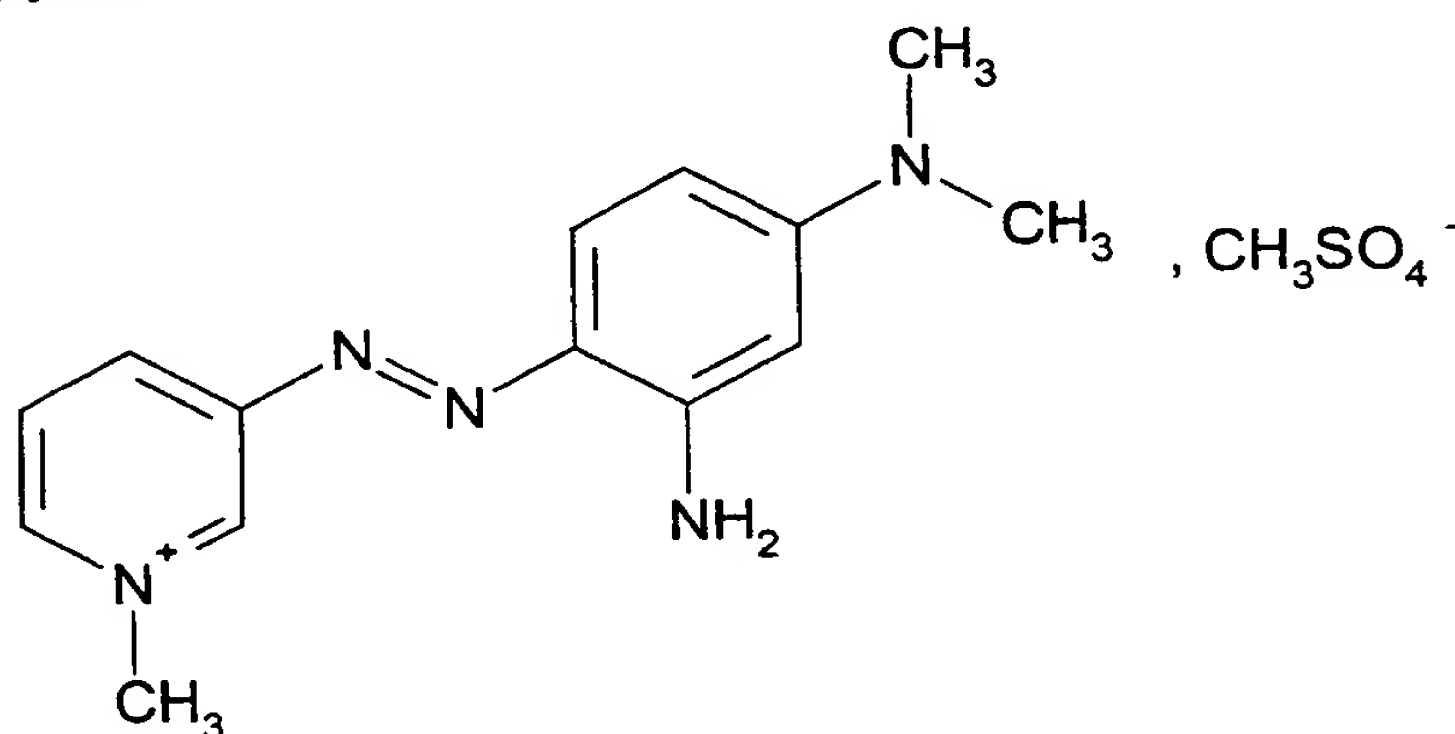


- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthylpyridinium de formule



; et

5 - le méthosulfate d'amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1pyridinium de formule :



14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I)

représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) représentent de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) sont choisis parmi le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, le 3-amino 15 2-chloro 6-méthyl phénol, le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de méta-aminophénol de formule 20 (II) représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

~~18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les~~
25 ~~dérivés de méta-aminophénol de formule (II) représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.~~

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs différents des dérivés de méta-aminophénol de formule (II) tels que définis à la revendication 30 1 et/ou un ou plusieurs colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) tels que définis à la revendication 1.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 3 et 12.

23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que
15 définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

20

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, et les enzymes.

25

25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 99/00542

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 025 301 A (LANG GERARD) 24 mai 1977 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-25
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 voir le document en entier ---	1-25
A	EP 0 739 622 A (WELLA AG) 30 octobre 1996 voir le document en entier ---	1-25
A	DE 42 41 173 A (WELLA AG) 9 juin 1994 voir le document en entier -----	1-25

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : membres de familles de brevets

Derr : Internationale No

PCT/FR 99/00542

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4025301 A	24-05-1977	LU 71015 A	19-08-1976
		BE 833864 A	26-03-1976
		CA 1051876 A	03-04-1979
		CH 614120 A	15-11-1979
		DE 2543100 A	15-04-1976
		FR 2285851 A	23-04-1976
		GB 1497095 A	05-01-1978
WO 9739727 A	30-10-1997	AU 702956 B	11-03-1999
		AU 2641797 A	12-11-1997
		CZ 9803144 A	17-02-1999
		EP 0895472 A	10-02-1999
		PL 329562 A	29-03-1999
EP 0739622 A	30-10-1996	DE 19515903 A	31-10-1996
		BR 9602056 A	07-04-1998
		ES 2097715 T	16-04-1997
		US 5637115 A	10-06-1997
DE 4241173 A	09-06-1994	BR 9304968 A	21-06-1994
		DE 59303194 D	14-08-1996
		EP 0601302 A	15-06-1994
		ES 2056761 T	16-10-1994
		JP 6207114 A	26-07-1994